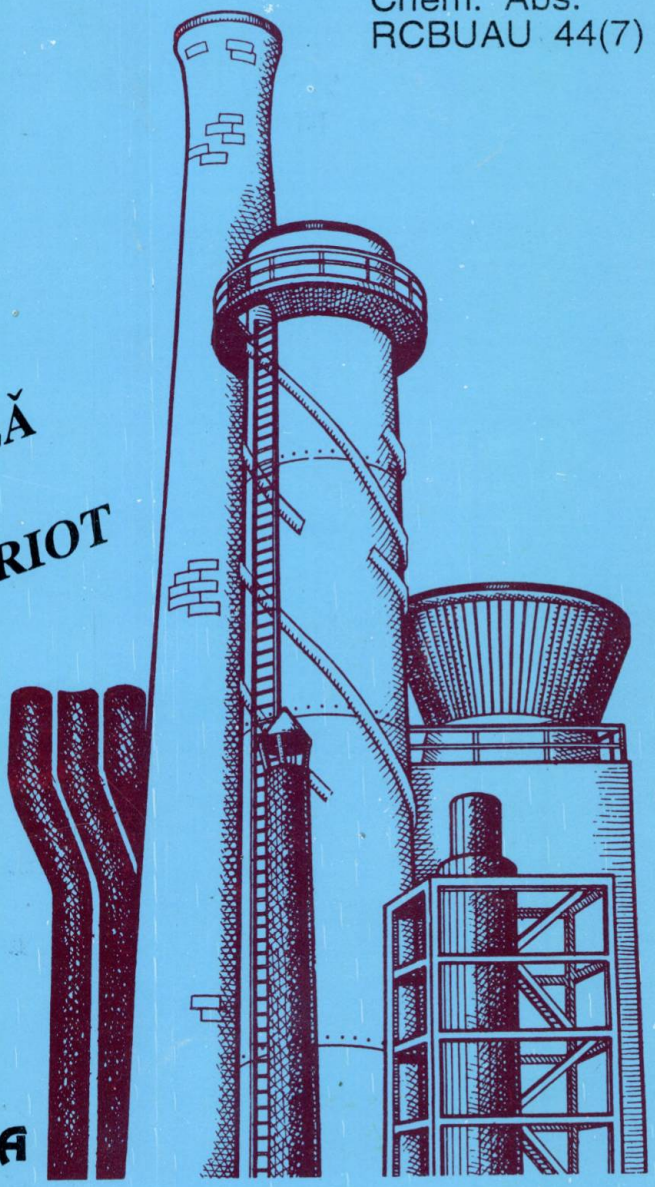
E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

iulie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(7) - 1993

NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ
1878 -1953
SAVANT ŞI PATRIOT



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

7 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

LA IMPLINIREA A 125 DE ANI DE LA NAŞTEREA SAVANTULUI,
CHIMIŞTII ROMÂNI IŞI COMEMOREAZĂ INAINTAŞII

NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ

1878 - 1953

Intemeietor al învăţământului superior de chimie industrială din România

- Membru al Societăţilor de Chimie din România, Franţa, Germania, Anglia şi S.U.A
- Membru al Academiei Române şi membru fondator al Academiei de Ştiinţe din România
- Menţionat în Enciclopedii străine :

  World who's who in Science, a biographical dictionary of notable scientists, from antiquity to the present
  (First edition, 1967, editor Allen G.Debus, Profesor of the History of Science, University of Chicago)

  Dictionary of International Biography
  (Cox and Wyman Ltd Fakenham and Reading, London , 1971)

- Decorat cu Legiunea de Onoare Franceză în grad de ofiţer (pentru îndeplinirea misiunii din timpul primului război mondial în Franţa)
- Decorat cu Virtutea Militară (în timpul războiului din 1913) şi Steaua României cu spade, în gradul de comandor

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

iulie 1993
vol. 44, pag. 599-694
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(7) 599-694(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

7

A. CONSTANTINESCU	603-606	Profesor doctor inginer NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - întemeietor al învăţământului de chimie industrială în România şi făuritor al şcolii româneşti de cercetare chimică
M.FLORESCU	607-612	Profesor doctor inginer NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - integrarea ştiinţei şi ingineriei chimice în învăţământul universitar
C.A. COCIAŞU	613-617	Profesor doctor inginer NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - deschizător de drum în industria chimică din România
M.L. ARSENE şi S. NICULESCU	618-622	Biocataliza în medii neapoase - fundamentare teoretică şi practică. 1. Rolul apei şi al micromediului în biocataliza în medii organice
I.SITARU şi M.TEODORESCU	623-628	Oscilaţiile de suprafaţă ale plasmei solide. I. Tratarea clasică: ecuaţiile Maxwell în medii neomogene
C.RADOVICI, E.POP, R. BÂRJEGA şi A. DEŞANU	629-638	Studiul unor zeoliţi de tip pentasil şi mordenit prin difracţie de raze X la temperaturi înalte
I.GALASIU şi R.GALASIU	639-642	Studii privind depunerea electrolitică de cupru, nichel şi staniu pe mase ceramice semiconductoare pe bază de SnO_2
M.NEGOIU şi L.PARUTA	643-647	Combinaţii complexe ale Pd(II) cu derivaţi ai tiosemicarbazidei
A.IOVI şi C.IOVI	648-652	Studii asupra procesului de obţinere a fosfatului de zinc- amoniu
L.VLĂDESCU şi L.ZGLIBEA	653-656	Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni macroporoase pentru purificarea glucozoxidazei recuperate din reziduuri de micelii
T.DOBRE şi O.FLOAREA	657-663	Reţinerea prafului din gaze prin spălare în strat mobil
R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC, A. PINTILIE şi A.PASCAL	664-667	Transferul de masă al oxigenului în bioreactoare cu agitare mecanică. I. Transferul de masă al oxigenului în sistem sulfit
M.MARINESCU, C.DINU şi A.CHISACOF	668-675	Influenţa vitezei şi schimbului de lucru mecanic asupra parametrilor de stare ai sistemului de curgere .I.
A.ŞTEFAN	676-682	Caracterizarea tranziţiei de la regimul laminar la cel turbulent de curgere pentru fluide nenewtoniene

Brevete 628, 638, 642, 656, 675, 682 • Documentare 689 •
Marketing-Management 683 • Recenzii 606

CONTENTS

A. CONSTANTINESCU
Professor Doctor Engineer NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - Founder of the Romanian Chemical Industry Education and Creator of the Romanian Chemical Research School 603

M.FLORESCU
Professor Doctor Engineer NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ: Science and Chemical Engineering Integration in the University Training 607

C.A. COCIAŞU
Professor Doctor Engineer NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - a Pioneer in the Romanian Chemical Industry 613

M.L. ARSENE , S. NICULESCU
Biocatalysis in Non - Aqueous Media. Theoretical and Practical Substantiation. I. Part Played by the Water and Micromedium in the Biocatalysis Performed in Organic Media 618

I.SITARU , M.TEODORESCU
Solid Plasma Surface Oscillations. I. Classical Approach: Maxwell Equations in non-Homogeneous Media 623

C.RADOVICI, E.POP, R. BÂRJEGA , A. DEŞANU
High Temperature X-Ray Diffraction Study of Some Pentasil and Mordenit Type Zeolites 629

I.GALASIU , R.GALASIU
A Study of the Copper, Nickel and Stanium Electrodeposition on SnO_2 - Based Semiconductor Ceramic Support 639

M.NEGOIU , L.PARUTA
Complex Pd(III). Combinations with Thiosemicarbazide 643

A.IOVI , C.IOVI
Studies Concerning the Zinc- Ammonium Phosphate Production 648

L.VLĂDESCU , L.ZGLIBEA
Microporous Ion Exchange Resins Used for Purifying the Glucosidase Recovered from the Micelles Residues 653

T.DOBRE , O.FLOAREA
Dust Retention from Gases by Mobile Layer Washing 657

R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC, A.PINTILIE , A.PASCAL
Oxygen Mass Transfer in Mechanically Agitated Bioreactors. I. Oxygen Mass Transfer in Sulphite System 664

M.MARINESCU, C.DINU , A.CHISACOF
Speed and Mechanical Work Exchange Influence upon the State Parameters of the Flow Systems.I. 668

A.ŞTEFAN
Characterization of the Transition from the Laminar to the Turbulent Flow Regime for the non-Newtonian Fluids 676

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

A. CONSTANTINESCU
Professeur docteur ingénieur NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - fondateur de l'enseignement de chimie industrielle en Roumanie et créateur de l'école roumaine de recherche chimique 603

M.FLORESCU
Professeur docteur ingénieur NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ : intégration de la science et de l'ingineríe chimique dans l'enseignement universitaire 607

C.A. COCIAŞU
Professeur docteur ingénieur NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - un pionnier de l'industrie chimique en Roumanie 613

M.L. ARSENE , S. NICULESCU
Biocatalyse en milieux nonaqueux. Fondamentation théorique et practique.I. Rôle de l'eau et du micromilieu dans la biocatalyse en milieux organiques 618

I.SITARU , M.TEODORESCU
Oscilations de surface du plasma solide. Traitement classique :équations Maxwell en milieux nonhomogènes 623

C.RADOVICI, E.POP, R. BÂRJEGA , A. DEŞANU
Etude de quelques zéolithes de type pentassyle et mordénite par la diffraction de rayons X à de hautes températures 629

I.GALASIU , R.GALASIU
Etudes concernant le dépôt électrolytique de cuivre, nickel et étain sur masses céramiques semiconductrices à base de SnO_2 639

M.NEGOIU , L.PARUTA
Combinaisons complexes de Pd(II) à dérivés de tiosemicarbazyde 643

A.IOVI , C.IOVI
Etudes concernant le processus d'obtention du phosphate de zinc - ammonium 648

L.VLĂDESCU , L.ZGLIBEA
Utilisation des résines échangeuses d'ions, macroporeuses pour la purification de la glucoxydaze récupérée des résidus de mycéliums 653

T.DOBRE , O.FLOAREA
Retention de la poussière des gaz par lavage en couche mobile 657

R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC, A.PINTILIE , A.PASCAL
Transfert de masse de l'oxygène en bioréacteurs à agitation mécanique.I. Transfert de masse de l'oxygène en système sulfite 664

M.MARINESCU, C.DINU , A.CHISACOF
Influence de la vitesse et de l'échange de travail mécanique sur les paramèters d'état des systèmes en écoulement. I. 668

A.ŞTEFAN
Caractérisation de la transition du régime de laminage à celui turbulent de l'écoulement pour les fluides nonewtoniens 676

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

A. CONSTANTINESCU
Professor Doktor Ingenieur NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - der Begründer des Lehrwesens für industrielle Chemie, der Begründer der rumänischen Chemieforschung 603

M.FLORESCU
Professor Doktor Ingenieur NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ: Integration der Wissenschaft und des chemischen Engineerings in das Universitätslehrwesen 607

C.A. COCIAŞU
Professor Doktor Ingenieur NEGOIŢĂ DĂNĂILĂ - ein Behnbrecher im Bereich der rumänischen chemischen Industrie 613

M.L. ARSENE , S. NICULESCU
Biokatalyse in wasserfreien Medien. Theoretische und praktische Begründung.1. Die Rolle des Wassers und des Mikromediums in der Biokalayse in organischen Medien 618

I.SITARU , M.TEODORESCU
Oberflächenschwankungen des festen Plasmas.1. Klassische Behandlung: die Maxwell- Gleichungen in nichthomogenen Medien 623

C.RADOVICI, E.POP, R. BÂRJEGA , A. DEŞEANU
Studium betreffend einige Zeolithen der Art Pentasyl und Mordenit auf Grund von Beugung von X-Strahlen, bei hohen Temperaturen 629

I.GALASIU , R.GALASIU
Studien betreffend die elektolithische Ablagerung von Kupfer, Nickel und Zinn auf keramische, halbleitende Körper auf Grund von SnO_2 639

M.NEGOIU , L.PARUTA
Komplexe Verbindung des Pd(11) mit Thiohalbkarbasidderivate 643

A.IOVI , C.IOVI
Studien betreffend den Erhaltungsprozess des Zink-Amoniumphosphats 648

L.VLĂDESCU , L.ZGLIBEA
Anwendung der Ionenaustauschenden makroporösen Harzen zur Reinigung aus Mizellenresten erhaltenen Glukosoxydase 653

T.DOBRE , O.FLOAREA
Erhaltung des Staubes aus Gasen durch Gasreinigung in beweglicher Schicht 657

R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC, A.PINTILIE , A.PASCAL
Massenübertragung des Sauerstoffs in Bioreaktoren welche mit machanischem Mischwerk vorgesehen sind.1. Massenübertragung des Sauerstoffs im Sulfitsystem 664

M.MARINESCU, C.DINU , A.CHISACOF
Einfluss der Geschwindgkeit und der Enderung der mechanishen Arbeitsart auf die Zustandsparameter der Fliessysteme.1. 668

A.ŞTEFAN
Charakterisierung des Übergangs vom Walzbetrieb zur Turbulenz beim Fliessvorgang für newtonishe Flüssigkeiten 676

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

А.КОНСТАНТИНЕСКУ
Проф.докт.инж.НЕГОИЦЭ ДЭНЭИЛЭ -основатель промышленного химического образования в Румынии и создатель румынской школы химического исследования 603

М.ФЛОРЕСКУ
Проф.докт.инж.НЕГОИЦЭ ДЭНЭИЛЭ: Интегрировиние науки и технической химии в университетском образовании 607

К.А.КОЧЯШУ
Проф.докт.инж.НЕГОИЦЭ ДЭНЭИЛЭ -основатель химической промышленности в Румынии 613

М.Л.АРСЕНЕ,С.НИКУЛЕСКУ
Биокатализ в безводной среде.Теоретическая и практическая основа. I. Роль воды и микросреды в биокатализе в органических средах 618

И.СИТАРУ,М.ТЕОДОРЕСКУ
Поверхностные колебания твёрдой плазмы. I. Классическая обработка: уравнения Максвелла в неоднородных средах 623

К.РАДОВИЧ,Е.ПОП,Р.БЫРЖЕГА,А.ДЕШЕАНУ
Изучение некоторых цеолитов типа пентасила и морденита при помощи дифракции рентгеновскими лучями при высоких температурах 629

И.ГАЛАСИУ,Р.ГАЛАСИУ
Изучение электрохимического осаждения меди,никеля и олова на керамических полупроводящих массах на основе SnO_2 639

М.НЕГОЮ,Л.ПАРУТА
Комплексные соединения Pd(II) с производными тиосемикарбазида 643

И.ЙОВИ,К.ЙОВИ
Изучение процесса получения цинк-аммония 648

И.ВЛЭДЕСКУ,Л.ЗГЛИБЯ
Употребление крупнопористых йоннообменных смол в очистке глюкооксидазы рекуперированной из отходов мицелия 653

Т.ДОБРЕ,О.ФЛОАРЯ
Выдержка пыли из газа промывкой в подвижном слое 657

Р.РОМАН,М.ГАВРИЛЕСКУ,А.САУЧЮК,А.ПИНТИЛИЕ,А.ПАСКАЛ
Массообмен кислорода в биореакторах с механическим перемешиванием. I.Массообмен кислорода в системе сульфит 664

М.МАРИНЕСКУ,К.ДИНУ,А.КИСАКОФ
Влияние скорости и обмен механической работы на параметры состояния текучих систем. I. 668

А.ШТЕФАН
Представление перехода от ламинарного режима к вихревому текучему для неньютоновских жидкостей 676

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

ANTON CONSTANTINESCU

Profesor doctor inginer Negoiţă Dănăilă-întemeietor al învăţământului de chimie industrială în România şi făuritor al şcolii româneşti de cercetare chimică

Profesorul doctor inginer Negoiţă Dănăilă a fost întemeietorul învăţământului superior de chimie industrială din România şi făuritorul şcolii româneşti de cercetare în chimia tehnologică. Totodată, a fost şi un pedagog, care a format multe generaţii de chimişti şi ingineri chimişti, cât şi un susţinător neobosit al dezvoltării chimiei moderne în ţara noastră.

S-a născut la 17 aprilie 1878 în comuna Buceşti din fostul judeţ Tutova, fiind al treilea fiu al familiei de ţărani Ştefan şi Safta Dănăilă. După terminarea celor patru clase primare în satul natal, îşi continuă studiile, ca bursier, la Liceul Internat din Iaşi.

În 1902 este licenţiat al Facultăţii de Ştiinţe Fizico-Chimice a Universităţii din Iaşi şi numit asistent. În perioada 1904-1907 a fost şi profesor de chimie la Liceul Comercial "Alexandru Ioan Cuza" şi Şcoala Normală "Costache Negri" din Galaţi, unde s-a remarcat ca un excelent pedagog.

La 25 octombrie 1904 este examinat de o comisie condusă de dr.Constantin Istrate care îi acordă nota 9, ceea ce îi permite să obţină o bursă din fondul "Iosif Niculescu" şi o donaţie din partea "Casei Şcoalelor" pentru a putea studia chimia tehnologică la Politehnica din Charlottenburg, Germania.

La 8 mai 1908 obţine diploma de inginer chimist şi, în continuare, îşi susţine diploma de doctorat sub îndrumarea profesorului Libermann cu titlul "Sinteza dimetil-anilin-isatinelor".

Trece în Franţa, la Paris, unde publică la Academia de Ştiinţe mai multe lucrări, din care citäm "Sur l'oxidation de dimetyl-anilin-isatines", "Sur la synthése des indigos tetrabromes 5,7,5',7' de l'indigo tetrachlore 5,7,5',7' " precum şi în Buletinul Societăţii de Chimie din Franţa. De asemenea a publicat şi lucrările "Sur les produits d'oxidation du thioindigo" şi "Sur la synthése de l'anhidride de l'acide meta-bromo-benzoique".

Pentru activitatea ştiinţifică depusă în timpul şederii în Franţa, Societatea de Chimie din această ţară îi acordă titlul de Membru al Societăţii.

Revenit în ţară, în 1910, este numit suplinitor la catedra de chimie tehnologică de la Facultatea de Ştiinţe a Universităţii din Bucureşti. La 18 martie 1914, o comisie formată din profesorii dr.C.Istrati, G.G.Longinescu, Puţureanu şi N.Costăchescu, îl propun pe conferenţiarul suplinitor Dănăilă agregat definitiv la catedra de chimie tehnologică. Senatul Universităţii din Bucureşti aprobă propunerea cu 18 voturi pentru şi 3 voturi împotrivă.

În paralel a fost şi profesor titular în învăţământul secundar la Liceul Comercial " Alexandru Ioan Cuza" din Galaţi şi la Şcoala "Nicolae Bălcescu", şcoală comercială din Bucureşti.

În timpul primului război mondial, Ministerul Cultelor şi Educaţiei Publice, refugiat la Iaşi, îl numeşte profesor agregat definitiv la Facultatea de Ştiinţe din Bucureşti şi director al Laboratorului de Chimie Tehnologică de pe lângă Universitatea din Bucureşti.

La finele anului 1917, Barbu Delavrancea, ministrul Industriei şi Comerţului, fiind refugiat la Iaşi, îl trimite pe profesorul Dănăilă într-o misiune specială la Paris "ca în deplin acord cu toate cercurile

Prof.ing. ANTON CONSTANTINESCU, Vicepreşedintele Asociaţiei Generale a Inginerilor din România

economiei franceze" să poată studia şi stabili condiţiile care vor putea grăbi şi spori raporturile industriale şi comerciale dintre Franţa şi România.

În 1918, la Lyon, se căsătoreşte cu Cornelia Brătescu, cu care a avut o fiică.

La 10 iunie 1918 i se acordă titlul de profesor universitar de către o comisie din care făceau parte profesorii: Ţiţeica, Dragomir Hurmuzescu, Dimitrie Bungeţeanu, Alexandru Zaharia şi G.G.Longinescu.

Se poate afirma că din acest moment profesorul Dănăilă şi-a consacrat activitatea în domeniul ingineriei chimice pentru formarea de ingineri, care să fie absorbiţi de industrie, proiectare şi cercetare. Ideea de bază a profesorului Dănăilă era că industria chimică din ţara noastră să se poată dezvolta pe baza materiilor prime existente : ţiţei, cărbune, sare, minereuri şi prin valorificarea unor deşeuri recuperabile.

Prin activitatea sa, prin lucrările publicate şi prin formarea de specialişti pentru industria chimică, profesorul Dănăilă a direcţionat liniile de dezvoltare a acestei industrii, care s-a realizat în ultimele decenii.

Catedra de chimie tehnologică de pe lângă Facultatea de Ştiinţe a Universităţii din Bucureşti, înfiinţată prin legea din 1904 şi organizată definitiv în 1911, a fost prima şcoală, prin care învăţământul teoretic a făcut trecerea către industria chimică.

Ca prim titular al acestei catedre profesorul Dănăilă a înfiinţat o secţiune tehnică de chimie industrială al cărui laborator s-a transformat în Institut de Studii şi Cercetări.

Profesorul Dănăilă a conceput ca pregătirea viitorilor specialişti din domeniul chimiei aplicate să cuprindă în primii doi ani de studiu aprofundarea matematicii, fizicii şi chimiei, deci partea ştiinţifico-teoretică, iar următorii doi ani specializarea inginerească în chimia industrială. Ultimul an, cinci, era repartizat în totalitate pentru practica industrială şi întocmirea proiectelor de diplomă. Prin acest program se urmărea ca pregătirea viitorilor ingineri să fie completă şi cu maxim de specializare. Totodată, profesorul Dănăilă a prevăzut ca studenţii anului patru, pe lângă cursurile obişnuite, să frecventeze şi cursuri de specializare în domeniile materialelor de construcţie, electrochimiei, metalurgiei, petrolului, grăsimilor animale şi vegetale, industriei de săpunuri şi lumânări, explozivi şi gaze de luptă, fibre textile.

Pentru asigurarea unei pregătiri temeinice a viitorilor specialişti, profesorul Dănăilă a pus condiţia obligatorie ca profesorii, care predau cursurile şi urmăreau practica studenţilor să fie specialişti din producţie sau cu practică în uzine, specialitatea respectivă. De asemenea, studenţii anului cinci, care au trecut toate examenele şi lucrările din primii patru ani de studiu erau obligaţi să facă o practică de trei luni într-o întreprindere cu specificul specializării pentru care se pregăteau. Pentru absolvirea facultăţii era obligatorie întocmirea unui proiect care trebuia să cuprindă date practice din exploatarea şi construcţia unei instalaţii industriale cuprinzând şi partea economică şi de exploatare.

Din punct de vedere didactic s-a prevăzut ca secţiile laboratorului catedrei de Chimie Tehnologică să corespundă necesităţilor ţării la acea perioadă. El cuprindea următoarele secţii: combustibili şi uleiuri minerale; materiale de construcţii; electrochimie şi metalurgie; industria organică şi uleiuri comestibile; explosivi, industria textilă şi industria celulozei, industria chimică anorganică.

Asigurarea fondurilor pentru acoperirea cercetărilor şi investiţiilor s-a rezolvat printr-un contract de colaborare cu Direcţia Armamentului din Ministerul Armatei, care deţinea multe depozite rămase de la armata germană după primul război mondial şi care trebuiau analizate şi controlate, pentru a se stabili dacă mai pot fi utilizate şi în ce condiţii. De asemenea, se completa şi reînnoia echipamentul militar, care necesita un control riguros şi autorizat al furniturilor. La începutul anului 1920 au început lucrările în laboratorul institutului, care apoi s-a transformat în Laboratorul Central de Studii şi Cercetări de Materiale.

În cei trei ani de colaborare cu Ministerul Armatei s-au executat sute de analize şi determinări, iar fondurile au asigurat laboratorului posibilitatea de a face noi investiţii în aparatura necesară. La încheierea contractului cu armata, în anul 1923, laboratorul a devenit Institutul de Chimie Industrială şi a fost organizat pe compartimente ca: a) partea rezervată exclusiv învăţământului, cu secţia didactică condusă de profesori, şefi de lucrări şi asistenţi universitari; b) partea rezervată studiilor de specializare, studii ştiinţifice şi cercetări tehnice de materiale. Această ultimă parte cuprindea cele şase secţii de specializare.

Numărul mare de analize şi expertize efectuate, cât şi rezultatele cercetărilor făcute în vederea utilizării şi valorificării diverselor materii prime şi materiale indigene, premergătoare proceselor tehnologice ale industriei chimice şi petroliere, au justificat orientarea dată activităţii acestui institut de către profesorul Dănăilă.

Activitatea institutului s-a bazat pe colaborarea cu alte institute ştiinţifice din ţară ca: Institutul Dr.I.Cantacuzino, Institutul Zootehnic şi Institutul de Cercetări Agronomice, cuprinzând astfel o arie mai mare de preocupări cu pondere şi importanţă în economie.

Şi astăzi sunt actuale referirile sale la caracterul cercetărilor.

"Pentru a se putea contribui cu ceva la progresul general al ştiinţei universale, trebuie să se înceapă prin a se face ştiinţă naţională, care pe lângă partea ei generală, de esenţă universală, mai are şi particularul, specificul naţional, care adeseori este deschizător de noi orizonturi în ştiinţă ca şi în artă".

Ca idee călăuzitoare în activitatea Institutului, profesorul spunea :

"Dorinţa noastă este de a fi cât mai folositori ţării şi economiei naţionale. Dorinţa de a pune la dispoziţia apărării naţionale un material ştiinţific cât mai bogat şi dorinţa de a furniza economiei naţionale date cât mai complete asupra rezervoarelor de energie şi asupra principalelor materii prime din ţară şi atunci când ne-a fost cu putere, şi indicaţii sigure asupra metodelor celor mai potrivite pentru o cât mai raţională întrebuinţare a lor, ne-a făcut să stăruim cu încăpăţânare în această direcţiune".

În mai puţin de 15 ani de activitate a institutului s-au publicat 205 lucrări în reviste de specialitate din ţară şi stăinătate şi s-au întocmit 312 proiecte de diplomă. Lucrările se refereau la : cărbuni, petrol, gaze de luptă, minereuri indigene, materiale de construcţii, textile, domenii prioritare ale economiei româneşti în acea perioadă şi care constituiau, în acelaşi timp, un program de dezvoltare pentru viitor.

În anul 1938, ca o încununare a unei activităţi remarcabile, s-au publicat, în trei volume, lucrările mai importante grupate astfel:

Vol.I.Partea1. Studii asupra ţiţeiurilor româneşti; partea II - Studii asupra cărbunilor şi a gazelor naturale combustibile;

Vol.II. Studii asupra materialelor de construcţii (ciment, Trass, pământuri ceramice);

Vol.III. Studii cu caracter teoretic.

Din sutele de lucrări publicate de profesor Dănăilă, singur sau în colaborare, amintim:

Studii referitoare la compoziţia chimică a ţiţeiurilor româneşti şi la metodele propuse de analiză a diferitelor fracţiuni de petrol (14 lucrări mai importante); Studii referitoare la fracţiunea lampantelor româneşti (4 lucrări); Studii referitoare la fracţiunea uleiurilor de transformator (2 lucrări mai importante); Studii referitoare la uleiuri de uns (8 lucrări); Studii referitoare la oxidarea parafinei (3 lucrări); Studii referitoare la păcurile româneşti(2 lucrări); Studii referitoare la cerurile de petrol (2 lucrări); Studii de petrol în legătură cu armata (8 lucrări); Studiul chimico-tehnic al ligniţilor româneşti din judeţele Muşcel şi Bacău; Zur Kenntnis der Rumanischen Braunkohlen; Zur Kenntnis der chemischen fossilen Kohle.

Au fost publicate importante lucrări în domeniul cărbunilor şi materialelor de construcţii. Astfel, amintim: Sur l'utilisation rationnelle du lignitus ; La structure chimique et le processus chimiques de formation de charbons fossiles ; Clasificarea combustibililor solizi - în colaborare cu profesorul I.Blum.

Cu profesor T.Ionescu: L'analyse des huiles neutrales separées des goudrons primaires de lignites roumaines; Sur la composition chimique des huiles neutrales separées des goudrons primaires des lignites roumaines;

Cu profesor J.Cornea : Distilarea ligniţilor româneşti la temperaturi joase şi presiuni scăzute.

Cu profesor A.Steopoe: Cercetări asupra unor mortare vechi din România ; Cercetări asupra dozării cimentului din mortar şi beton; Influenţa ClNa şi $CaCl_2$ asupra constantei volumului cimentului ; Acţiunea apei de mare asupra betoanelor; Dozarea calciului şi magneziului din cimentul portland.

Ca un bun cunoscător al problemelor legate de învăţământ profesorul Dănăilă a fost numit în 1934 raportor al legii de reorganizare a învăţământului tehnic superior prin care se prevedea contopirea activităţii Institutului de Chimie Industrială din cadrul Universităţii cu secţia de Chimie Industrială din Şcoala Politehnică. Deşi, au fost unele opinii împotriva acestei uniri, totuşi ea s-a înfăptuit în 1939. Aici, profesorul Dănăilă a predat cursul său "Marea industrie chimică anorganică", curs audiat de mai multe serii de viitori ingineri. A fost decan al Secţiei de chimie industrială din Şcoala Politehnică şi a predat până în 1945, când a fost pensionat.

Pentru omul de ştiinţă activ, permanent în laborator, în uzină şi în mijlocul elevilor şi colaboratorilor, pe care i-a iubit şi stimat, ieşirea la pensie a fost o încercare grea, care s-a alăturat şi pierderii soţiei. Anii ce au urmat au fost cei mai grei ani pe care i-a trecut, dar nedespărţit de muncă.

A contribuit direct la creerea "Institutului de Cercetări Chimice", a lucrat ca şef al laboratorului de la fabrica DINAMO, la fabrica Chimica 10, şi a fost şeful serviciului tehnic la "ICECHIM", post pe care l-a deţinut până la 1953, când a murit.

Trebuie menţionat că în toată activitatea sa îndelungată a format prima şcoală de cercetare în domeniul chimiei aplicate în industrie, cercetători, care au contribuit la dezvoltarea ştiinţei şi industriei chimice, dintre care trebuie remarcaţi · C. Fostiropol, R.Verona, V.Stoenescu, E.Melinescu, T.Ionescu, V.Nicolescu, M.Boltuş, M.Goruneanu, I.Blum, M.Marinescu ş.a.

De asemenea nu se pot uita cursurile sale ţinute la un nivel academic şi de o ţinută pedagogică remarcabilă.

Între apropiaţii săi atrăgea atenţia că profesorul la catedră nu citeşte cursul şi notiţele. Acest procedeu scade prestigiul profesorului, iar auditoriul consideră că materia nu este suficient stăpânită de dascăl.

Şi în acest domeniu al activităţii didactice a format urmaşi, profesori, care au continuat predarea cursurilor cu aceeaşi autoritate şi prestanţă. La şcoala profesorului Dănăilă s-au format profesorii : T.Ionescu (tehnologia chimică anorganică) I.Blum (tehnologia combustibililor solizi), A.Steopoe(tehnologia materialelor de construcţii), I.Atanasiu (electrochimie), S.Kogălniceanu (chimie generală), I.V.Nicolescu (chimie generală), Anton Constantinescu (tehnologia chimică anorganică), C.Rusu (fizică generală).

An de an cursul profesorului era completat cu tot ce apărea nou, iar urmaşii săi l-au actualizat la nivelul cerinţelor industriilor moderne călăuziţi de îndrumările date de el, "un inginer, şi mai ales dacă este şi profesor are datoria faţă de el şi de cei ce-i formează, de a fi la curent cu tot ce apare nou în domeniul pe care îl stăpâneşte. Ştiinţa şi cu atât mai mult cea aplicativă, este un organ viu, în permanentă evoluţie, iar chimia este desigur cel mai dinamic prin reacţii variate ce apar, ca şi prin posibilitatea de modernizare în tehnologii şi instalaţii".

Să-i cinstim memoria şi să-l urmăm ca viu exemplu de activitate inginerească şi didactică.

recenzii

R.R.SHAGIDULLIN, A.V.CHERNOVA, S.V.VINOGRADOVA şi F.S.MUKHAMETOV :
Atlas of IR Spectra of Organophosphorus Compounds - Interpreted Spectrograms **(Atlasul spectrelor IR ale compuşilor organofosforici - interpretarea spectrogramelor)** Ed.Nauka Publishers, Moscova şi Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Boston), Londra. 1990. 344 p.

Chimia compuşilor organofosforici este în continuă dezvoltare. Periodic apar date în legătură cu noi clase de compuşi organofosforici ca şi de derivaţi de fosfor mono-sau dicoordinaţi. Mulţi dintre aceşti compuşi îşi găsesc utilizarea practică în fabricarea produselor farmaceutice, pesticidelor, extracţia metalelor etc. Din aceste motive, problemele teoretice şi cererea continuă de produse cu fosfor atrag un număr tot mai mare de cercetători în acest domeniu, iar metodele de cercetare fizice capătă o mare importanţă: ca de exemplu spectrofotometria compuşilor organofosforici (optică, magnetică, fotoelectronică spectrometrie de masă şi difracţia cu raze X). Printre aceste metode de analiză fizică spectroscopia în infraroşu ocupă un loc important, în special pentru identificarea funcţiilor, în special a grupelor polare din molecule, în stabilirea structurii moleculelor, în analiza conformaţională şi în studiile de interacţiune moleculară.

Lucrarea este o continuare a atlasului publicat în 1977 care este completat cu cercetările efectuate asupra compuşilor organofosforici, ale şcolii din Kazan, de academicienii A.E.Arbuzov şi B.A.Arbuzov. Cercetătorii de la Kazan au colaborat cu alte centre de cercetare pentru acoperirea unui domeniu de mare interes.

În lucrare nu se prezintă caracteristicile frecvenţelor vibraţiilor, care sunt cuprinse în detaliu în atlasul din 1977 şi suplimente.

Spectrele au fost determinate cu ajutorul a două spectrofotometre UR 10 şi UR 20 după tehnicile recomandate de firma Karl Zeiss, Jena.

Atlasul este prefaţat de academicianul B.A.Arbuzov. Este însoţit de o introducere şi referinţe. Tabela 1 cuprinde corelaţii între structura spectrelor pentru compuşii organofosforici. În tabela 2 se prezintă indexul fragmentelor structurale şi spectrele tipice cu identificarea lor.

În continuare sunt figurate spectrele IR a 600 de compuşi organofosforici.

La sfârşit sunt indicate un număr de 288 referinţe bibliografice, indexul formulelor moleculare şi indexul compuşilor chimici, în ordine alfabetică, cu indicarea numărului spectrului, care uşurează consultarea atlasului.

Atlasul se adresează chimiştilor organicieni şi analişti, care lucrează în domeniul chimiei compuşilor organofosforici.

C.A.COCIAŞU

MIHAIL FLORESCU

Profesor doctor inginer Negoiţă Dănăilă - integrarea ştiinţei şi ingineriei chimice în învăţământul universitar

„Teoria, care e numai teorie, nu e teorie, precum nu e practică practica mulţumită cu ea însăşi"

Nicolae Iorga

După o rodnică activitate desfăşurată în ultimul pătrar al veacului al XIX-lea, de către Petru Poni la Iaşi şi Constantin Istrati la Bucureşti, chimia a fost introdusă ca o disciplină de bază în învăţământul liceal şi superior . În acelaşi timp s-au făcut eforturi pentru cunoaşterea şi valorificarea resurselor naturale existente în ţara noastră.

În aceste condiţii, de la începutul veacului XX, a apărut necesitatea organizării învăţământului tehnic superior de chimie, în măsură să pregătească specialiştii necesari laboratoarelor şi uzinelor chimice în curs de organizare la acea epocă, îndeosebi în exploatările de ţiţei, rafinării, fabricile de celuloză şi hârtie, industria textilă şi pielărie, întreprinderile din industria alimentară.

În scopul pregătirii inginerilor chimişti , care urmau să lucreze în industria chimică, aflată în acea epocă într-o fază incipientă în ţara noastră, din iniţiativa profesorilor C. Istrati şi E. Pangrati s-a înfiinţat în 1904 în cadrul Facultăţii de Ştiinţe din Bucureşti şi Iaşi, catedra de Tehnologie chimică.

N. Dănăilă s-a născut la Bucureşti, în judeţul Tecuci în 1878. A urmat vestitul Liceu Internat la Iaşi şi în anul 1902 a obţinut licenţa în ştiinţe fizico-chimice, fiind elev al lui P. Poni. Pleacă apoi la Berlin la renumita Universitate Tehnică Charlotenburg, unde obţine doctoratul în 1909. Face apoi un stagiu de specializare în chimia organică la Universitatea din Paris. În 1910 obţine prin concurs aprobarea Consiliului Facultăţii de Ştiinţe din Bucureşti pentru postul de profesor la catedra de chimie tehnologică, pe care l-a ocupat, practic, din 1914.

În perioada războiului balcanic din 1913 şi a primului război mondial din 1914-1918 N. Dănăilă pune în slujba ţării cunoştinţele sale, motiv pentru care este decorat cu Virtutea Militară (după războiul din 1913) şi cu Steaua României cu spadă (având gradul de comandor în războiul din 1916-1918). În "File din marea epopee a unităţii naţionale a Românilor" în capitolul "1917 - primele luni", I.G. Duca scrie: "Se organizează trimiterea unui grup de profesori universitari în Apus în scopul de a întregi propagarea cauzei românilor în cunoştinţa opiniei publice din ţările aliate". Printre aceşti profesori universitari a fost şi N. Dănăilă, care pe ruta Petrograd-Suedia-Londra a ajuns în 1917 la Paris. Pentru îndeplinirea misiunii din perioada războiului în Franţa a fost decorat cu Legiunea de Onoare Franceză cu grad de ofiţer.

În anii 1914-1920, cu toate condiţiile grele din perioada primului război mondial, N.Dănăilă face numeroase demersuri pentru transformarea laboratorului catedrei de chimie tehnologică în Institutul de Chimie Industrială [1], "O instituţiune de învăţământ experimental, de studii şi cercetări".

N. Dănăilă desfăşoară o activitate laborioasă pentru organizarea şi elaborarea programului "distribuit pe cinci ani de studii, dintre care primii doi ani sunt de pregătire ştiinţifică, cu bază fizico-chimică şi matematică, iar următorii doi ani sunt de specializare inginerească şi chimică industrială. Cel de-al

Ing. MIHAIL FLORESCU, membru corespondent al Academiei Române

cincilea an este de aplicaţii şi este rezervat în întregime practicii industriale şi elaborării proiectelor de diplomă" [3].În programul elaborat se remarcă legături strânse între pregătirea teoretică şi cea aplicativă, între activitatea didactică şi cea de studii şi cercetări, între practica ştiinţifică din laboratorele catedrelor şi practica din întreprinderile industriale de specialitate, în interconectarea dintre chimie ca ştiinţă fundamentală şi inginerie ca ştiinţă tehnologică.

Organizarea şi programul Institutului de Chimie Industrială au fost aprobate de Universitatea din Bucureşti în 1918 ca secţiune a Facultăţii de Ştiinţă. În vederea definitivării programului, N. Dănăilă trimite lucrarea pentru consultare la şase instituţii de învăţământ superior de chimie din Franţa, cu care avea relaţii. În cursul anului 1919 s-a primit aprecierea acestora şi iată spicuiri din răspunsurile primite: C. Chabrie, profesor la Sorbona, director la Institutul de Chimie Aplicată din Paris: " România a avut câte o dată posibilitatea de a învăţa lucruri bune în instituţiile franceze. Estimez de asemenea că vom avea posibilitatea de a culege câteva flori în grădina voastră universitară de ştiinţe aplicate". Paul Sabatier, membru la "Institut de France", directorul Institutului de Chimie Aplicată din Toulouse, Premiul Nobel (1912), care a pus bazele proceselor catalitice în chimie, scria:"Am citit cu mare interes proiectul de organizare al secţiei de chimie industrială de pe lângă Universitatea din Bucureşti. Este un proiect foarte complet, asupra căruia mă voi limita să fac câteva critici de principiu. Proiectul îmi pare excelent pentru formarea inginerilor, directorilor de uzine, în aceeaşi măsură competent pentru chimie, pentru mecanică, pentru construcţii şi de asemenea pentru administrarea unei industrii şi comportă în acest scop un învăţământ foarte enciclopedic prelungit pe patru ani". Le Chatelier, membru la Institut de France, profesor la Sorbona, care a stabilit "principiul deplasării echilibrelor chimice" numit în ştiinţa chimică :Principiul lui Chatelier", scria:, "Vă felicit că reuşiţi a organiza învăţământul vostru...Aş vrea mai ales să pot institui un învăţământ de laborator aşa complet ca al vostru. Noi vom lua lecţii de la voi". Şi celelalte răspunsuri primite erau apreciative [1].

În 1919 Consiliul Profesoral al Facultăţii de Ştiinţe aprobă planul de organizare a laboratorului catedrei de chimie industrială sub denumirea de "Laborator central de studii şi cercetări materiale", iar în 1920 planul de organizare aprobat de Ministerul de Instrucţie este publicat în Monitorul Oficial. Tot în 1920 laboratorul este transformat în "Institutul de Chimie Industrială" cu următoarele secţiuni: 1) combustibili şi uleiuri minerale; 2) materiale de construcţii; 3) electrochimică şi metalurgică; 4) industria organică şi uleiurile comestibile; 5) explozivi, industria textilă şi industria celulozei; 6) cercetări generale şi marea industrie anorganică.

Au mai fost necesare multe demersuri pentru ca la 8 septembrie 1923 să apară Decretul care legaliza funcţionarea institutului.

Dificultăţile foarte mari erau provocate din lipsa fondurilor necesare pentru plata personalului şi dotarea laboratoarelor.

I.A.Atanasiu, şeful secţiei de electrochimie, electrometalurgie şi metalurgie în 1928 a publicat o broşură în care făcea un bilanţ după 8 ani de activitate a institutului şi în care arăta:"Bunăvoinţa şi puterea noastră de muncă ar fi fost desigur ţinută în loc, dacă am fi rămas la slabele ajutoare acordate de Stat". S-a făcut apel la instituţii particulare, care au subvenţionat elaborarea studiilor şi cercetărilor, procurarea materialelor şi dotarea laboratoarelor, ceea ce a permis ca într-o perioadă de 8 ani (1 ianuarie 1921 - 8 iulie 1928) să se execute 605 analize şi expertize, 62 de lucrări speciale ale candidaţilor la titlul de inginer chimist şi 63 de monografii şi note ştiinţifice originale din care 11 teze de doctorat [6].

La deschiderea anului universitar 1929-30 rectorul Universităţii, Prof.N.Iorga a participat la festivitatea de deschidere a cursurilor de la Institutul de Chimie Industrială, şi probabil n-a fost întâmplătoare această participare, aşa cum a rezultat din cuvântarea rostită:"E o mare mulţumire că asist la serbarea unor oameni care au lucrat cu spor într-un domeniu de realităţi esenţiale". Referindu-se la faptul că în trecut Universităţile aveau doar preocupări teoretice, N.Iorga a declarat: "Dar teoria nu are dreptul de a fi mândră, precum practica nu trebuie să se arate suficientă. Una are nevoie de alta. Fiindcă una e cuprinsă în cealaltă. Teoria care e numai teorie nu e teorie, precum nu e practică practica mulţunită cu ea însăşi. Ce faceţi aici e un exemplu, mai ales pentru facultăţile de litere şi de drept, rămase cele mai rutinare. Daţi societăţii oameni pe care îndată ea, găsind folos la dânşii ni-i acceptă. Şi totodată, cum se vede din lunga listă a lucrărilor publicate şi în limbi străine, luminaţi drumurile noi ale economiei naţionale" [1]. Cuvintele rostite de N.Iorga, care se bucura de o uriaşă autoritate ştiinţifică, au constituit o îmbărbătare de a înfrunta dificultăţile de natură financiară şi adversităţile de natură subiectivă, care limitau posibilitatea de a folosi potenţialul ştiinţific al Institutului.

În 1931 Senatul României a discutat Legea învăţământului superior care prevedea ca Universităţile să capete dreptul de a elibera diploma de inginer diplomat. N.Dănăilă, senator de Tecuci, raportor al acestei legi, a susţinut şi argumentat aprobarea acestui drept. La întrebările ridicate de N.Dănăilă: "Dar este oare necesar să mai susţinem astăzi nevoia inginerilor chimişti? Este oare necesar să mai arătăm importanţa chimiei pentru industrie şi în special pentru apărarea naţională?", a fost întrerupt de Dl.senator C.R.Mircea, inginer: "D-le senator vreţi să mă obligaţi, cu toată modestia Dvs., să recunosc că institutul Dv. ne dă perfecţi chimişti pe care îi luăm şi noi în rafinăriile noastre şi-i întrebuinţăm?

Dumneavoastră sunteţi un eminent, un admirabil profesor de chimie. Aceasta o recunosc în faţa Senatului [9].

Faima Institutului de Chimie Industrială era atât de răspândită în ţară încât un număr mare de tineri bacalaureaţi se prezentau la concursul de admitere în institut.

Am urmat cursurile Institutului de Chimie Industrială în anii 1930-34. Îmi amintesc şi acum, după 60 de ani (1993) expunerile prof. N.Dănăilă care preda în anul III cursul de Tehnologie Chimică Anorganică. Studenţii urmăreau cu deosebită atenţie expunerile sale clare, cursive, însoţite de prezentarea grafică a schemelor tehnologice. Examenul la sfârşit de an era un adevărat dialog tehnic, cu profesorul, foarte apropiat de studenţi. În faţa lui erai student al Institutului şi nimic altceva nu conta. Specialitatea, care am urmat-o în anul IV, a fost PETROLUL, şi făcea parte din secţia "Materialelor combustibile şi a uleiurilor minerale şi vegetale" condusă de unul din cei mai apreciaţi colaboratori ai săi, profesorul I.Blum. Tema lucrării de diplomă a fost fixată de secţie şi avea ca subiect: Studiul cifrei octanice a benzinelor naturale din România" [7]. Era prima cercetare în domeniu.

Lucrările le-am executat la laboratorul Societăţii Redevenţa, la prima maşină - aparat pentru determinarea cifrei octanice, care a fost montată în ţara noastră în anul 1935. Am avut şansa ca preşedintele Comisiei profesorale în faţa căruia trebuia să susţin lucrarea pentru obţinerea diplomei de inginer chimist să fie chiar directorul Institutului, prof.N.Dănăilă.

În anul 1934 N.Dănăilă este numit Raportor al "Legii de reorganizare a învăţământului tehnic superior", lege care a prevăzut contopirea Institutului de Chimie Industrială de pe lângă Universitatea din Bucureşti cu Secţia de Chimie Industrială a Şcoalei Politehnice din Bucureşti, contopire care s-a realizat în 1938, N.Dănailă fiind numit decanul Secţiei de Chimie Industrială, care mai târziu a fost transformată în Facultatea de Chimie Industrială din Institutul Politehnic Bucureşti, şi a predat în continuare, până în 1945 când a fost pensionat, cursul "Marea industrie chimică anorganică". A participat activ, pensionar fiind, la organizarea în 1950 a Institutului de Cercetări Chimice - ICECHIM, care a avut ca Preşedinte al Consiliului de Conducere pe profesorul C.D.Neniţescu, iar N.Dănăilă a fost consilier ştiinţific al Institutului, unde a desfăşurat o rodnică activitate până în 1953 când a murit, fiind pentru toţi o grea pierdere. A participat activ la elaborarea tematicilor de cercetare ale ICECHIM-ului, activitate deosebit de importantă în care avea vaste cunoştinţe şi o îndelungată şi rodnică experienţă.

În funcţia care mi s-a încredinţat în acea perioadă în noul Minister al Industriei Chimice înfiinţat în 1952, am avut dese şi utile consultări cu profesorul meu de altă dată, impresionant prin cunoştinţele sale şi dăruirea de care dădea dovadă pentru făurirea unei industrii chimice în ţara noastră.

În perioada care a urmat după aprobarea Legii de organizare a învăţământului tehnic superior, prin care se contopeau cele două Secţii de chimie industrială, a întocmit împreună cu colaboratorii săi prezentarea activităţii, studiilor şi cercetărilor desfăşurate în Institutul de Chimie Industrială, de la înfiinţare în anul 1920 până la 1 ianuarie 1938, anul contopirii. Primul volum al lucrării "Cercetări Ştiinţifice" cuprinde două părţi: Partea I-a prezintă studiile referitoare la ţiţeiurile româneşti, iar partea II-a cărbunii şi gazele naturale combustibile, lucrare apărută în 1938. Volumul II al lucrării era intitulat Materialele de construcţii, apărut în 1939, iar Volumul III Chimia teoretică şi aplicată, partea I-a- Chimia anorganică, partea a II-a- Chimia organică, [3] dar izbucnirea celui de al doilea război mondial a împiedicat această valoroasă apariţie.

Realizarea acestor lucrări permite să cunoaştem studiile şi cercetările efectuate în cele două decenii de existenţă a Institutului, publicate în reviste din ţară şi străinătate. N.Dănăilă scrie în Introducerea lucrării:"Toate institutele extrauniversitare din ţară, chiar acelea ce-au luat fiinţă cu mult în urma noastră, dispun de revistele lor proprii, în care ele îşi pot publica studiile lor de specialitate. Noi n-am avut însă acest noroc. Mijloacele noastre financiare n-au trecut nici odată dincolo de veniturile obişnuite ale unui laborator universitar şi ştie, că de 7-8 ani încoace laboratoarele universitare se întreţin numai din taxele

studenţilor. Pentru aceasta suntem recunoscători Băncii Naţionale a României, care a binevoit a ne înlesni publicarea lucrării de faţă".

Din acelaşi motiv, al lipsei grave de finanţare, lucrările de cercetare au fost executate numai în laboratoare, fără a se putea realiza instalaţii pilot pentru o primă experimentare industrială.

În schimb dotarea laboratoarelor cu aparatură a creat condiţiile realizării în cadrul institutului, de la înfiinţare până la 31 decembrie 1937, a unui număr de 1107 analize şi expertize industriale, cele mai multe realizându-se în secţia combustibililor (petrol şi cărbuni) (342), secţia de cercetări generale şi marea industrie chimică anorganică (187), în secţia industriilor organice (148). Numeroase au fost studiile referitoare la compoziţia chimică a ţiţeiurilor româneşti şi stabilirea metodelor propuse pentru analiza fracţiunilor de ţiţei, pe baza cărora s-au putut determina constantele fizice şi compoziţia chimică pe intervale de temperaturi de distilare, stabilindu-se conţinutul în aromatice, olefine, naftene şi parafine. Metodele au fost elaborate de N.Dănăilă şi colaboratorii săi. Metoda pentru dozarea volumetrică a hidrocarburilor nesaturate, cu dublă legătură, aromatice şi saturate a fracţiunilor petrolului şi gudronului (1924), a fost aplicată şi pentru dozarea hidrocarburilor provenite din fracţiunile produse la cracarea păcurei. Dozarea substanţelor asfaltice, a petrolurilor brute, a fost realizată de prof. I.Blum (1924), prin procesul de solvatare selectivă, utilizând ca solvent acetona, obţinând o separare superioară altor solvenţi utilizaţi în practica rafinării lor. N.Dănăilă şi colaboratorii au realizat aceleaşi cercetări pentru determinarea olefinelor şi aromaticelor în lampantele din ţiţeiurile de transformator. Cercetările executate de C.Fostiropol şi R.Verona la rafinarea produselor petroliere prin solvenţi (1937) stabilesc că selectivitatea cea mai ridicată se realizează cu acetona. N.Dănăilă şi M.Goruneanu au realizat cercetări cu aplicaţii industriale pentru obţinerea acizilor graşi superiori prin oxidarea cu aer a parafinei la presiune ordinară şi presiune ridicată, cu şi fără catalizatori. Concluziile acestei cercetări tehnologice a fost că: "acizii graşi superiori, rezultaţi din oxidarea parafinei la presiuni şi temperaturi ridicate, sunt deschişi la culoare şi au un aspect şi o greutate moleculară medie, apropiată de aceea a acidului stearic. Sărurile lor de sodiu sunt solide, fac spumă multă şi ar putea fi întrebuinţate cu succes la prepararea săpunurilor [3/I]. Primele instalaţii industriale de oxidare a parafinei au fost realizate în anii '50.

O cercetare importantă a fost "Utilizarea hidrocarburilor aromatice din fracţiunile petroliere (1924)" realizată de N.Dănăilă şi N.Popa.

Cercetările de nitrare a benzenului, toluenului şi m-xilenului au constituit obiectul unor numeroase lucrări şi studii publicate în Buletinele Academiei Române şi ale Societăţii Române de Ştiinţe din Bucureşti în perioada anilor 1924-1937. Obţinerea mono-şi dinitrotoluenului, precum şi mono-, di- şi trinitrotoluenului, nitrarea m-xilenului la mono- şi trinitroxilen, precum şi studiile izomerilor dinitrotoluenului şi trinitrotoluenului au fost elaborate pe baza unor experimentări de laborator care au permis trecerea la industrializarea, în deosebi a trinitrotoluenului pentru producţia explozivilor militari şi minieri, a unor intermediari pentru importante sinteze organice în vederea realizării unor coloranţi şi produse chimice speciale [3/I].

Domeniul cunoaşterii şi utilizării cărbunilor, a valorificării chimice a gudroanelor rezultate din distilarea cărbunilor, la fabricarea cocsului metalurgic, a format obiectul unor importante cercetării ale Secţiei de Combustibil.

N.Dănăilă şi F.Göble elaborează în 1912 "Studiul chimico-tehnic al ligniţilor româneşti din judeţele Dâmboviţa, Muscel şi Bacău". În colaborare cu I. Blum a făcut cercetări pentru utilizarea raţională a ligniţilor româneşti, şi au elaborat procedeul de distilare la presiune joasă a ligniţilor până la 500°C, din care se obţine cocsul primar, gudroane şi gazele de distilare cu o putere calorică de 2 335-7 394 calorii /m^3 de gaz, minimum pentru lignitul de la Pralea şi maximum pentru lignitul de la Lupeni, iar cu J.Cornea cercetează (1935/1936) "Distilarea cărbunilor fosili româneşti la temperaturi ridicate şi presiuni reduse" a cărbunilor din Lupeni şi a lignitului de la Schitu Goleşti la temperatura maximă a procesului de distilare 350°C, şi vid de 0, 1 mmHg.

Rezultatele cercetărilor au fost valorificate de laboratoarele înfiinţate la Institutul Politehnic Bucureşti după anul 1950 ducând la realizarea instalaţiilor de semicocs de la Călan, şi la valorificarea gazelor şi gudroanelor în vederea obţinerii unor importante produse chimice, îndeosebi naftalină şi antracen.

În colaborare cu Tudor Ionescu a realizat dozarea volumetrică a hidrocarburilor nesaturate, cu legătură dublă, aromatice şi saturate din fracţiunile uleiurilor neutrale separate din gudroanele primare ale ligniţilor româneşti (1928), obţinute prin procedeul distilării la presiuni joase, elaborându-se, pe principii noi, cercetarea compoziţiei produselor de distilare.

S-a realizat de asemenea separarea fenolilor din benzinele şi fracţiunile gudroanelor primare. S-a determinat compoziţia chimică din fracţiunile de uleiuri neutrale cu un conţinut de olefine diferit după ligniţii cercetaţi şi temperaturile limitate de distilare pentru olefine 7,0-45,0 % şi aromatice între 36,3 şi 66,4 %, cele mai bogate fiind în lignitul de Comăneşti şi Lupeni pentru olefine şi cel de la Jilava - Pescăreasca, pentru aromatice.În timp ce uleiurile din ligniţi conţin hidrocarburi nesaturate cele din petrol conţin hidrocarburi saturate. Uleiurile neutrale primare conţin cantităţi mai mari de S, O şi N decât cele din fracţiunile petroliere.

N.Dănăilă şi Gh.Soare au realizat cercetări pentru chimizarea gazului metan prin procese de clorurare, obţinând un amestec de CH_3Cl şi CH_2Cl_2 şi altul $CHCl_3$ şi CCl_4. Din încercările realizate s-au obţinut randamentele cele mai ridicate pentru cloroform 63 %, iar pentru tetraclorură de carbon 30 % şi 7 % produse superioare.

Nu suntem în măsură să prezentăm acum studiile şi cercetările realizate în domeniile chimiei generale şi a chimiei tehnologice anorganice, marea specialitate a prof. N.Dănăilă, din cauză că n-a mai apărut volumul III "Chimia teoretică şi aplicată" care era formată din 2 părţi: chimia anorganică şi chimia organică. Modul sistematizat în care au apărut lucrările în "Cercetări ştiinţifice" ar fi fost deosebit de util pentru o asemenea prezentare.

Numeroşi colaboratori ai profesorului N.Dănăilă au fost numiţi şefi de catedre şi au continuat, asistaţi de şefii de lucrări şi asistenţi să elaboreze studiile şi cercetările din programul Institutului de Chimie Industrială, aşa cum a scris într-un articol intitulat "Un precursor al chimiei moderne" [12] unul dintre principalii săi colaboratori profesorul Tudor Ionescu. Temele soluţionate au fost brevetate şi aplicate în practica industrială. S-au elaborat tehnologii privind fabricarea uleiurilor lubrifiante speciale şi uleiurilor de transformator, procedee de rafinare a unor fracţiuni petroliere şi de valorificare complexă a gazelor de sondă, s-a definitivat tehnologia de fabricare a semi-cocsului din ligniţii din Valea Jiului, instalaţiile industriale fiind construite la Uzinele Metalurgice din Călan. În domeniile materialelor de construcţie şi a industriei textile s-au continuat şi definitivat cercetările, care şi-au găsit aplicaţii în aceste ramuri industriale.

În 1945 Ministerul Minelor şi Petrolului a cărui ministru a fost prof.Tudor Ionescu, absolvent şi şef de lucrarări al Institutului de Chimie Industrială, unul din cei mai apropiaţi colaboratori ai profesorului N.Dănăilă, infiinţează Institutul Naţional de Cercetări Tehnologice şi îl numeşte pe N.Dănăilă Preşedinte al Institutului.

În primul număr al Buletinului Institutului apărut în 1946, se prezintă organizarea şi tematica de cercetare şi se precizează scopul înfiinţării sale: " Crearea Institutului Naţional de Cercetări Tehnologice răspunde unei trebuinţe pe care industria românească o simţea de mult timp. Institutul trebuie să pună la dispoziţia guvernului, pe de o parte, studiile şi informaţiile necesare stabilirii unui plan general de organizare raţională a industriei naţionale şi pe de altă parte, trebuie să furnizăm inginerilor şi întreprinderilor industriale cele mai bune soluţii privitor la problemele lor tehnice " [4]. În Buletinul apărut în 1947 prof. C.D.Neniţescu publică un articol de o importanţă deosebită pentru viitorul industriei chimice: "Sur les possibilités du developement d'une industrie chimique synthétique en Roumanie, basée sur les matieres premiers du pays", articol care conclude: "România posedă sursele naturale sau potenţiale pentru toate materiile prime unei industrii chimice organice, de sinteză şi că, în consecinţă, condiţia esenţială pentru crearea unei industrii de acest fel este îndeplinită" [5]. Această lucrare a fost deosebit de utilă fiindcă, dacă existau, în acel an 1945, întreprinderi de prelucrare a ţiţeiului, rafinării şi întreprinderi ale industriei anorganice, la realizarea cărora au contribuit N.Dănăilă şi colaboratorii săi din Institutul de Chimie Industrială şi Facultatea de Chimie Industrială din Şcoala Politehnică, în schimb nu exista practic o industrie de sinteze organice, care va fi realizată în anii următori, şi la realizarea căreia C.D.Neniţescu a avut un rol hotărâtor.

În 1973, la "Douăzeci de ani de la moartea întemeietorului învăţământului superior de chimie industrială", C.Creţulescu prezintă viaţa şi opera prof.dr.ing.Negoiţă Dănăilă arătând că "Profesorul Dănăilă rămâne în istoria culturii româneşti ca intemeietorul învăţământului superior de chimie industrială în România şi ca fondatorul şcolii româneşti de cercetare chimică aplicativă în industrie" [11].

Un merit deosebit al lui N.Dănăilă, întemeietorul Şcolii de chimie tehnologică din ţara noastră, este şi faptul că facultăţile de chimie industrială înfiinţate la Bucureşti, Iaşi, Timişoara şi Cluj, Institutul de petrol şi gaze din Ploieşti au dat până în anii '90 zeci de mii de ingineri destinaţi industriei chimice şi

petrochimice, industriei textile, pielăriei , materialelor de construcţii, metalurgiei neferoase şi în alte ramuri ale industriei ca şi în agrochimie.

Activitatea ştiinţifică a prof. N.Dănăilă a fost cunoscută atât în ţară cât şi în străinătate. A fost ales membru al Academiei Române şi al Societăţii de Ştiinţe din România, şi Preşedinte al Societăţii de Chimie din România. A fost membru al societăţilor de chimie din Franţa, Germania, Anglia şi Statele Unite ale Americii şi al Institutului de Tehnologie a Petrolului din Londra. Pentru lucrările sale originale este remarcat în "World Who's who in Science", a biografical dictionery of notable scinetists, from antiquity to the present, First Edition, 1967, editor Allen G.Debus, Profesor of the History of Science, University of Chicago şi în Dictionary of International Biography, by Cox and Wyman, Ltd Fakenham and Reading, London, 1971.

Concepţia profesorului N.Dănăilă de integrare a învăţământului chimic superior cu cercetarea ştiinţifică şi tehnologică şi legăturile strânse cu ramurile, care aveau nevoie de chimişti, s-a realizat practic în ţara noastră, iar învăţământul universitar de chimie industrială organizat pe aceste baze pentru care "trebuie să fim cu toţii în Universitate şi dincolo de Universitate, adânc recunoscători" cum a declarat rectorul Universităţii N.Iorga în încheierea Cuvântării rostite la deschiderea anului şcolar 1929-1930 la Institutul de Chimie Indistrială din Bucureşti.

Bibliografie

1. DĂNĂILĂ, N., Institutul de Chimie Industrială, Bucureşti, 1931
2. DĂNĂILĂ, N., Institutul de Chimie Industrială din Bucureşti: Originea, organizarea şi activitatea lui Ştiinţifică, Introducere la lucrarea Cercetări Ştiinţifice, Bucureşti, vol.I, partea I: Petrolul, 1938
3. *** "Cercetări Ştiinţifice", Institutul de Chimie Industrială din Bucureşti: vol I 1938: Combustibil : ParteaI: Petrol, Partea II: Cărbuni şi gaze combustibile naturale; vol. II 1939 Materiale de Construcţii; vol. III, Chimia teoretică şi Aplicată, Partea I: Chimia Anorganică Partea II: Chimie Organică
4. DĂNĂILĂ, N., L'Institut Naţional de Recherche, Tehnologique, Buletinul Institutului, I, nr.1-4, 1946
5. NENIŢESCU, C.D., Sur les possibilités du developpment d'une industrie chimique synthetique en Roumanie, basée sur les matières premières du pays, Buletinul Institutului Naţional de Cercetări Tehnologice, vol. II, 1947
6. ATANASIU, I.A. , Institutul de Chimie Industrială, Bucureşti, 1928
7. FLORESCU, M., Cifra octanică în benzinele din România- lucrare de diplomă 1937- Arhiva Facultăţii de Chimie, Institutul Politehnic, Bucureşti
8. FLORESCU, M., Contribuţia profesorului C.D.NENIŢESCU la iniţierea şi impulsionarea organizării cercetării ştiinţifice în industria chimică, Rev. Chim. (Bucureşti)43, nr.8, 1992, p.483
9. *** Cuvântări rostite în Senat - în sesiunea extraordinară din iunie 1931 şi Sesiunea ordinară din noiembrie 1931, Bucureşti, 1932, tipogr. "I.N.Copuzeanu", Str. Izvor 97
10. *** Buletinul Institutului Naţional de Cercetări Tehnologice, .I., nr.1-4, 1946
11. CREŢULESCU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 24, nr.5, 1973, p.392
12. IONESCU D.T., Un precursor al chimiei moderne, Magazin, nr. 1244, 8 august 1981

CORNELIU-ANTON COCIAŞU

Profesor doctor inginer Negoiţă Dănăilă - deschizător de drum în industria chimică din România

C.Z. : 082.2

Professor Dr.Eng.Negoiţă Dănilă (1878-1953) from the Bucharest Polytechnic Institute was a pioneer in the development of the chemical industry in Romania.
The studies performed in the period 1936-1939, under the sponsorship of the National Banck of Romania, have shown that - considering the raw material resources available at the time and the future requirements - Romania should develop a chemical industry capable to meet the domestic requirement.
Professor Dănăilă's provisions are actual even now, representing a model of marketing and prognosis studies which were the basis for the development of the chemical industry in Romania.

Valorificarea judicioasă a materiilor prime, mai ales a resurselor naturale cât şi a conservării acestora a preocupat, deopotrivă, în trecut, atât pe guvernanţii ţării, cât şi pe specialişti. Primii erau interesaţi, prin politica pe care o duceau de asigurare, pe cât posibil, a independenţei economice a ţării, iar ultimii erau chemaţi ca prin talentul şi cunoştinţele lor să recomande cele mai bune soluţii tehnologice şi să contribuie la transformarea materiilor prime în produse utile în condiţii avantajoase. În acest scop Banca Naţională a României a tipărit în anul 1939 lucrarea "Contribuţiuni la problema materiilor prime în România". Volumul doi, dintr-o serie de mai multe lucrări apărute în condiţii grafice deosebite, cuprinde sub forma unor rapoarte (azi le-am numi programe de dezvoltare, prognoze, studii de dezvoltare, programe naţionale etc.) date în legătură cu petrolul, coloranţii, cauciucul, materiale plastice şi răşinile naturale [1].

Pentru realizarea acestei ample şi laborioase lucrări, care îşi propunea o analiză lucidă a realităţilor existente în industria petrolului şi industria chimică din anii premergători celui de al II-lea război mondial, s-a înfiinţat în toamna anului 1937 Comisia a VI-a pe lângă Banca Naţională a României.
Preşedintele acestei comisii a fost numit cel care a fost, profesorul dr.ing.Negoiţă Dănăilă (1878-1953), titularul catedrei de tehnologie anorganică la Universitatea şi apoi la Politehnica din Bucureşti, preşedintele Societăţii de Chimie din România şi întemeietorul învăţământului superior de chimie industrială din România [2].

Parcurgând, la mai mult de 50 ani, aceste rapoarte suntem surprinşi de acurateţea şi grija cu care au fost întocmite, previziunile şi concluziile privite dintr-un unghi cât mai complet şi obiectiv putând fi preluate chiar în prezent, "ad literam". Mai mult, modul de abordare, de tratare din punct de vedere economic, într-un termen mai modern, al economiei de piaţă, ne permite afirmaţia, fără a exagera, că depăşesc studiile întocmite în ultimii ani sau chiar în prezent. Este şi motivul pentru care este necesar să cercetăm trecutul pentru a învăţa în prezent.

Acest lucru a fost posibil şi datorită spiritului analitic cât şi cunoaşterii realităţii din economia românească din epoca respectivă de către Dănăilă şi colaboratorii săi cu care a colaborat la elaborarea studiilor.

În raportul referitor la petrol, comisia a privit şi cercetat problema valorificării petrolului românesc din următoarele trei puncte de vedere, deosebite în aparenţă, însă strâns şi logic legate în realitate:
- rezervele de hidrocarburi gazoase şi lichide şi problemele în legătură cu aceste rezerve;
- valorificarea industrială a hidrocarburilor lichide şi gazoase;
- benzina sintetică prin lichefierea cărbunilor.

Chim.CORNELIU-ANTON COCIAŞU, S.C. ZECASIN S.A., Bucureşti

Referitor la prima parte a raportului menţionat la care au colaborat ca secretari: I.Constantinescu, M.Firu, D.G.Rădulescu şi I.Stavăr, iar ca membri: O.Bolgiu, N.Dragoş, D.Gheorghiu, N.Petrescu şi M.Gr.Romaşcanu, se fac unele consideraţiuni generale, actuale şi astăzi. Astfel se arată că: "Din nefericire, rezervele sigure şi chiar numai probabile de ţiţei pe care le are astăzi România sunt cu totul limitate şi în disproporţie cu locul atât de important pe care îl ocupă industria de petrol în viaţa economică şi financiară a ţării noastre.

Cu tot aspectul îngrijorător al problemei ţiţeiului la noi prea mult pesimism în această materie nu este justificat, ştiind că numai o infimă parte din regiunile posibile petrolifere a fost cercetată prin lucrări de explorări serioase.

Problema care se pune nu este de a şti dacă peste 50-60 ani ţara noastră va mai avea ţiţei şi derivate, fiindcă acest lucru este indiscutabil, ci cum va trebui să se procedeze pentru a face posibilă menţinerea unui nivel relativ constant şi satisfacător de producţie pe timp de câteva decenii.

În acest sens în raportul respectiv se analizează temeinic rezervele de hidrocarburi gazoase şi lichide făcându-se recomandări pertinente în legătură cu exploatarea mai bună a acestora.

Referitor la unele prospecţiuni ce trebuie efectuate pentru depistarea de noi surse de hidrocarburi se precizează interdicţia aplicată societăţilor petrolifere să nu efectueze studii şi prospecţiuni în afara teritoriului concesionat, în care capitalul naţional să fie de minim 70 %, din care statul să aibă dreptul de a subscrie 55 %.

Interesante sunt datele în legătură cu valorificarea hidrocarburilor, în care se arăta că: "Problema utilizării raţionale şi economice a produselor de petrol (...) cu scopul de a fabrica produse de o valoare comercială superioară, prezintă o importanţă deosebită pentru ţara noastră.

Dacă examinăm realizările industriale din România în domeniul petrolifer, observăm că ele s-au rezumat la o exploatare anarhică a zăcămintelor şi în acelaşi timp la o industrializare extrem de redusă a ţiţeiului brut.

La începutul anului 1938, industria rafinajului din România se află în situaţia în care se afla acum zece ani industria rafinajului în America".

Pentru a explica acest decalaj, membrii comisiei sub preşedenţia lui Dănăilă descriau industrializarea gazelor naturale şi a gazelor rezultate de la cracare în S.U.A. şi Germania şi arătau volumul cheltuielilor de fabricaţie, investiţiile şi produsele obţinute.

O mare atenţie s-a acordat în referat transportului gazelor reziduale provenind din exploatările petrolifere pentru alimentarea capitalei cu combustibil, problemă acută ca şi în prezent. Se arată că din producţia totală de 2 740 mil.m^3 gaze rezultate din exploatările petrolifere o cantitate de 1116 mil.m^3 gaze sunt suflate în aer. Această cantitate de gaze, care se irosea, putea înlocui aproape totalul combustibililor solizi şi lichizi consumaţi, la acea perioadă, în Bucureşti pentru consumul domestic în loc de lemn, păcură sau cocs.
Dănăilă şi colaboratorii au arătat că prin industrializarea şi chimizarea gazelor s-ar crea noi venituri economice naţionale şi, totodată, s-ar conserva zăcămintele de petrol care erau în declin.

Trebuie să precizăm că în anul 1936 România a produs 8 704 000 t petrol, cea mai mare producţie realizată înaintea celui de al II-lea război mondial, când a ocupat locul patru în ierarhia producătorilor după S.U.A., U.R.S.S. şi Venezuela.

Analiza merge mai adânc şi au fost examinate şi instalaţiile existente în rafinării din punct de vedere al calităţii şi rezultatelor obţinute. Astfel, se fac referiri pertinente referitoare la instalaţiile de distilare, de cracare, de fabricare a uleiurilor, a parafinelor, a asfaltului şi se propunea modernizarea acestora pentru o valorificare mai bună a petrolului şi a produselor rezultate cât şi a diversificării gamei de sortimente care la vremea respectivă era destul de redusă.

Un capitol din raportul cu privire la petrol se ocupa de calitatea produselor petrolifere, urmare a valorificării maxime şi pentru compensarea producţiei de ţiţei.

Totodată, se preciza efortul de investiţii ce trebuia făcut pentru obţinerea benzinelor cu cifră octanică ridicată, a uleiurilor minerale, care trebuiau să facă faţă cerinţelor impuse de dezvoltarea industriei motoarelor de automobile şi de aviaţie.
La fel, s-au discutat fabricarea parafinei, asfaltului şi a unor produse mai importante ca: cerurile de petrol, acizii naftenici, săpunurile, unsorile consistente, vaselina, uleiurile de vaselină etc.

Ultimul capitol din raportul privitor la petrol se ocupa de obţinerea benzinei şi uleiurilor sintetice cât şi de lichefierea cărbunilor ca o alternativă neconvenţională de substituţie şi conservare a petrolului. Dănăilă şi colaboratorii scriau: "Statele moderne trebuie să se îngrijească atât de alimentaţia populaţiei cât şi de aceea a motoarelor de tot felul, motoare care procură energia necesară vieţii". Mai departe se arată: "Rezervele de cărbuni pe care le conoaştem azi (în anul 1939 n.a.) sunt atât de bogate, încât nu este nevoie pentru moment

să ne gândim la sfârşitul lor". În continuare se adaugă că: "S-au creat în ţările industrializate institute speciale pentru studiul folosirii cărbunilor.Aceste institute urmăresc întrebuinţarea cărbunilor în scopuri din ce în ce mai nobile şi mai rentabile". Pentru a evidenţia acest lucru Dănăilă şi colaboratorii descriau pe larg procedeele de obţinere a benzinei şi uleiurilor minerale din combustibili solizi, care se aplicau deja în Germania, ca procedeul Bergius-Pier de hidrogenare a cărbunilor (lignitului) şi procedeul Fischer-Tropsch bazat pe reducerea cu hidrogen a oxidului de carbon (obţinut nu numai prin gazeificarea cărbunilor dar şi rezultat din industria siderurgică). De asemenea, se treceau în revistă şi preocupările altor ţări de a obţine benzină sintetică - Anglia, Franţa, America, Italia, Japonia.

Comisia recomanda ca, datorită poziţiei favorabile pe care o avea, la vremea respectivă, în ceea ce priveşte rezervele de petrol, România să dezvolte o industrie proprie de autovehicule şi anvelope.

În acest sens se arată:".. că deşi la prima vedere necesitatea lichefierii cărbunilor, adică fabricarea benzinei şi a uleiurilor sintetice din cărbune nu apare evidentă, totuşi prevederea pentru viitorul apropiat şi mai ales pentru cel îndepărtat ne obligă de pe acum la construcţia în ţară a unor uzine de transformare a cărbunilor în carburanţi şi lubrifianţi sintetici.

În ceea ce priveşte locul unde vor trebui aşezate uzinele, nu se poate da decât un singur răspuns: acolo unde avem cele mai importante zăcăminte de cărbuni, deci în Valea Jiului pentru cărbunele brun superior şi în Oltenia sau Muntenia (Doiceşti) pentru lignit. Numai astfel se vor evita transbordări care ar scumpi fabricaţia.

În ceea ce priveşte sistemul de lucru, credem că nu greşim dacă propunem pentru Valea Jiului procedeul de hidrogenare catalitică sub presiune, (...), iar pentru ligniţi procedeul "Fischer-Tropsch".

Multe din concluziile şi recomandările lui Dănăilă şi ale colaboratorilor săi au fost însuşite de guvernanţii din timpul celui de al II-lea război mondial. Astfel, în Decretul-Lege al petrolului din anul 1942 [3] şi în raportul ministrului Economiei Naţionale către conducătorul Statului [4] se explicau principiile şi avantajele noului proiect de lege comparativ cu legea minelor din anii 1895, 1924, 1929 şi 1937, care se refereau la principiile noi pentru exploatarea zăcămintelor de ţiţei şi gaze, la încurajarea explorărilor şi recompensa exploratorilor, drepturile şi rezerva statului cât şi dirijarea activităţii terenului şi păstrarea fondului, încurajarea întreprinderilor cu capital românesc, modul de exploatare etc. În legea de mai sus, se arată că:"... întreprinderile care lucrează unul sau mai multe ţinuturi miniere, îndepărtate de centrele actuale de rafinaj să fie obligate să se asocieze pentru ca să construiască rafinăriile şi conductele necesare, dacă producţia lor de ţiţei trece de 20 vagoane zilnic".

Interesant este faptul că prin aceeaşi lege se înfiinţa Institutul Naţional al Petrolului la care statul participa prin Ministerul Economiei Naţionale împreună cu întreprinderile petrolifere din ţară şi care avea ca scop promovarea în interesul economiei naţionale, a ştiinţei şi tehnicii petrolului şi a gazelor în industria de petrol a României. La articolul 217, punctul c, secţiunea chimică pentru probleme de fabricaţie, de industrializare şi de valorificare a ţiţeiului şi a gazelor se prevedea ameliorarea randamentului, a obţinerii de produse noi, a raţionalizării şi a folosirii diverselor produse etc.

Comparând textul legii petrolului din anul 1942, cu raportul de mai sus suntem tentaţi să afirmăm, fără rezerve, că la elaborarea lui a participat şi Dănăilă sau colaboratorii săi.

În prezent multe din recomandările lui Dănăilă s-au realizat sau sunt pe cale de a se definitiva. Astfel, în prezent se fac noi prospecţiuni geologice în colaborare cu firme străine de prestigiu pentru descoperirea de noi zăcăminte de hidrocarburi lichide şi gazoase.

Ideea lui Dănăilă era dezvoltarea prelucrării hidrocarburilor, respectiv a ceea ce după anii 1950 s-a cunoscut sub numele de petrochimie şi putem afirma, fără nici o exagerare, că prin lucrările sale şi ale colaboratorilor a fost un precursor.

După cel de al II-lea război mondial s-au construit mari complexe de chimizare a hidrocarburilor lichide şi gazoase. Există platforme integrate care cuprind atât partea de prelucrare a petrolului, cât şi partea de petrochimie. Capacităţile de producţie sunt sincronizate pentru a asigura materiile prime de bază pentru celelalte subramuri ale industriei chimice sau celelalte sectoare de activitate cât şi pentru export. La fel metanul este chimizat, în cea mai mare parte, la îngrăşăminte cu azot pentru necesarul agriculturii. Instalaţiile sunt la nivel mediu mondial cu o vechime de 20-25 ani şi a căror modernizare le-ar situa la nivel mondial. Unele rafinării sunt deja, în curs de modernizare.

Nu trebuie uitat că multe dintre tehnologii, unele chiar la nivel de vârf, din domeniul chimizării hidrocarburilor au fost elaborate de cercetătorii români şi că, în prezent, în multe institute din ţară se lucrează la elaborarea de noi tehnologii şi de modernizare a celor existente.

Dacă după anii '53 utilizarea cărbunilor ca sursă de energie şi pentru chimizare, din cauza preţului scăzut

al petrolului a devenit desuetă, după primul şoc al crizei petrolului din toamna anului 1973 cărbunii au devenit din nou în atenţia guvernelor multor ţări şi a specialiştilor. În prezent şi în institutele de cercetări din ţara noastră, în special "ZECASIN" S.A. se fac cercetări intense pentru chimizarea cărbunilor. În condiţiile actuale s-a ales varianta de gazeificare a cărbunilor şi/sau biomasei (lemn) la gaz de sinteză urmată de transformarea acestuia printr-un procedeu Fischer-Tropsch modificat la olefine, în special C_2-C_4, alcooli C_1-C_6 şi benzine cu cifra octanică ridicată. S-a elaborat procedeul ZECASIN MTO-Process (Methanol to Olefins) de transformare (cracare) a metanolului (obţinut din gaze de sinteză rezultat prin gazeificarea cărbunilor sau din alte surse), într-un reactor în strat fluidizat cu regenerarea continuă a catalizatorului zeolitic microsferic - SAPO cu o conversie de minim 95 % şi o selectivitate în olefine C_2-C_4 de 90-95 % şi o selectivitate în etenă de 40-65 %. Temperatura de reacţie este de 380-460°C, regenerarea catalizatorului se face la temperatura de 540-580°C, iar presiunea maximă este de 3 bar. Modificând condiţiile de lucru se poate obţine o conversie mai mare în propenă. De asemenea, tot prin cracarea metanolului peste catalizatori ZSM-5 se pot obţine, în funcţie de condiţiile de lucru, hidrocarburi aromatice sau benzină cu cifră octanică ridicată. Prin utilizarea apelor metanolice rezultate din procesele de mai sus se obţin proteine furajere din bacterii, iar preţul acestor produse devine competitiv cu fabricarea lor din fracţiuni petroliere, iar prin integrarea celor două tehnologii întregul ansamblu devine rentabil. Pe baza cercetărilor s-a constituit pe platforma PETROBRAZI S.A. o instalaţie demonstrativă pentru obţinerea produselor de mai sus.

În raportul comisiei privitor la problema coloranţilor, la care secretar era M.Gr.Romaşcanu şi referent M.Babor, se discutau despre coloranţii minerali, vegetali animali şi sintetici mai importanţi cunoscuţi la data respectivă.

Referitor la industrializarea şi comercializarea coloranţilor organici de sinteză se arată că ţările care au cea mai dezvoltată industrie chimică organică sunt în acelaşi timp producătoare de medicamente şi produse chimice, care au la bază aceeaşi sursă de materie primă - gudroanele rezultate de la cocsificarea huilelor.Precizăm că la data întocmirii raportului, în ţară nu se fabricau coloranţi sintetici şi se importau în proporţie de 75 % din Germania.

Pentru înfiinţarea unei industrii naţionale de coloranţi, Dănăilă şi colaboratorii au făcut o analiză a materiilor prime care contribuiau la obţinerea coloranţilor, respectiv a resurselor. Prin propunerile făcute se putea ajunge la o diminuare a importului şi s-ar fi putut asigura 85-90% din consumul intern prin producţia naţională.

Totodată, se arată că materiile prime pentru sinteza coloranţilor organici se pot asigura din gudroanele de cocserie, iar hidrocarburile aromatice prin separarea din fracţiunile petroliere sau prin sinteză cât şi a construcţiei unei instalaţii de acid azotic, restul materiilor prime fabricându-se în ţară. Se preciza că prin asigurarea materiilor prime se va putea organiza fabricarea coloranţilor sintetici. Totodată, se propunea înfiinţarea de laboratoare pentru cercetarea coloranţilor.

În prezent în ţara noastră s-a dezvoltat o industrie de coloranţi minerali şi de sinteză pe bază de materii prime şi intermediari din ţară. Trebuie să subliniem faptul că această industrie, care poate acoperi prin clase de coloranţi şi pigmenţi cea mai mare parte a necesarului intern s-a realizat în întregime prin aportul specialiştilor români aşa cum a gândit şi recomandat Dănăilă.

Prin cooperări cu firme străine de prestigiu această subramură a industriei chimice se poate moderniza şi asimila noi sortimente de coloranţi şi pigmenţi solicitaţi de celelalte segmente ale industriei. Raportul comisiei ,privitor la cauciuc, din care făceau parte, ca secretari, M.Gr.Romaşcanu şi I.Stavăr, iar ca referent N.Petrescu, după ce aborda problema cauciucului natural trecea la descrierea fabricaţiei de cauciuc sintetic Buna în Germania, Neopren în S.U.A., Sovpren în URSS cât şi în alte ţări. Se discuta şi despre organizaţiile internaţionale şi institutele de cercetări ,care se ocupau la vremea respectivă, de problemele legate de cauciucul natural sau al obţinerii celui sintetic.

Comisia punea totodată, problema cauciucului în România şi necesitatea înfiinţării unei fabrici de cauciuc pe baza unei ample analize a situaţiei economice a ţării la data întocmirii raportului.

De asemenea, raportul analiza potenţialul de materii prime care concura la obţinerea anvelopelor şi articolelor tehnice din cauciuc (cauciuc brut, cauciuc regenerat, negru de fum, talc şi sulf). Trebuie să amintim că în anul 1936 Societatea de Gaz Metan Mediaş a pus în funcţiune la Copşa Mică prima fabrică de negru de fum din Europa prin disocierea metanului conform brevetului R.R. 24 575, care a dus la diminuarea importului din S.U.A., iar în anul 1938 s-a înfiinţat fabrica de anvelope la Banloc-Goodrich.

Previziunile lui Dănăilă şi ale colaboratorilor s-au realizat. România dispune azi de capacităţi de obţinere

a monomerilor din hidrocarburi lichide şi gazoase şi de cauciuc sintetic 1,4 cis-polibutadienic, 1,4 - cis-poliizoprenic, SBR, latexuri polibutadienice, realizate în cea mai mare parte pe baza cercetărilor proprii. Totodată, s-au modernizat şi construit întreprinderi pentru fabricarea de anvelope care cuprind o gamă largă de la velo la anvelope gigant şi de articole tehnice din cauciuc, care se şi exportă. Cea mai mare parte a componentelor (cordul) negrul de fum, sulful, oxidul de zinc, vulcacitele etc. se realizează în ţară.

Ultimul raport al comisiei care analizează situaţia materialelor plastice şi răşinilor naturale, avea ca secretar pe M.Gr.Romaşcanu şi referent pe C.Fostiropol. Autorii arătau că răşinile naturale prezentau pentru economia românească un interes deosebit. Se preciza că eram tributari importului şi dacă se avea în vedere necesarul intern care depăşea importul, ca urmare a dezvoltării industriale a ţării, comisia punea problema obţinerii materialelor plastice în ţară. Se treceau în revistă materialele plastice mai importante cunoscute la vremea respectivă, în special răşinile fenolice.

Pentru obţinerea materiilor prime, respectiv a benzenului, Dănăilă şi colaboratorii opinau pentru separarea acestuia din petrol, la timpul respectiv, cocsificarea cărbunilor facându-se într-o măsură mai mică în România.

Pentru fromaldehidă, ca materie primă se propunea metanolul rezultat de la distilarea uscată a lemnului, din sinteză sau obţinut direct din metan. Trebuie subliniat faptul că în ţara noastră s-a obţinut pentru prima dată în lume, la Copşa Mică, în anul 1941, formaldehida prin oxidarea metanului. Astăzi obţinem benzen în ţară din petrol, din produsele rezultate de la cocsificarea cărbunilor sau prin cracarea metanolului la hidrocarburi aromatice peste catalizator ZSM-5 după procedeul pus la punct de ZECASIN S.A.

Pentru fenol, care nu se fabrica în ţară la data respectivă, se propunea înlocuirea cu fracţiunea fenolică separată prin distilare a gudroanelor rezultate de la cocsificarea cărbunilor sau cu crezoli din aceeaşi sursă.

Astăzi fenolul împreună cu acetona se obţin în ţara noastră în două instalaţii de mare capacitate printr-un procedeu petrochimic.

Pentru obţinerea răşinilor sintetice ureoplastice se propunea ca ureea să se obţină din cianamida de calciu, care se fabrica la Târnăveni ca îngrăşământ.

Pentru materialele plastice vinilice materia primă-acetilena, se putea obţine, ca şi astăzi, din metan, carbid sau produse petroliere prin metodele cunoscute.

Materialele plastice acrilice având ca intermediar etena, care se transforma în acid acrilic, se puteau obţine din gazele de petrol sau când hidrogenarea acetilenei ar fi devenit rentabilă (la nivelul cunoştinţelor de la acea dată).

Dănăilă şi colaboratorii arătau că în afară de câteva fabrici care prelucrau celuloidul şi întăreau caseina, materialele plastice erau necunoscute în România, motiv pentru care se impunea rezolvarea fabricării acestora deoarece se dispunea de materiilor prime-petrol, metan şi lemn. Se mai arată că materialele plastice pot înlocui metalele.

În prezent România dispune de capacităţi mari de obţinere a monomerilor, materialelor plastice şi răşinilor, multe realizate pe baza cercetărilor din laboratoarele din ţară.

Din analiza rapoartelor privind unele sectoare ale industriei chimice din România antebelică se desprinde personalitatea lui Dănăilă, care nu a fost numai profesor de tehnologie chimică, dar şi un eminent expert în prognozarea viitorului acestei ramuri industriale, prin faptul că tot ce a prevăzut a se dezvolta, recomandările făcute au început să se realizeze chiar în timpul vieţii sale. Rapoartele reprezintă şi astăzi, prin actualitatea lor, un model, o călăuză în întocmirea programelor de dezvoltare pe termen scurt, mediu sau lung pentru industria chimică. Din acest punct de vedere îl putem considera ca un iniţiator al dezvoltării industriei chimice din România, industrie, care în prezent trebuie restructurată şi modernizată pentru a se integra în ansamblul economiei mondiale, de a asigura produsele chimice de care avem nevoie şi de a face faţă concurenţei.

Bibliografie

1.*** Contribuţii la problema materiilor prime din România, vol.II - petrol, coloranţii, cauciucul, masele plastice şi răşinile naturale. Biblioteca monetară, economică şi financiară seria I-a. Realităţile Economiei Naţionale, Bucureşti 1939

2. CREŢULESCU, C., Rev.Chim. (Bucureşti) 24, nr.5, 1973, p.392

3. *** Decret-Lege al petrolului (Valorificarea zăcămintelor bituminoase solide, lichide şi gazoase), Monitorul Oficial nr.164, 17 iulie 1942, cu rectificare - Monitorul Oficial nr.176, 31 iulie 1942.

4.*** Raportul d-lui ministru al Economiei Naţionale către dl. Mareşal Ion Antonescu, conducătorul Statului

MELANIA - LILIANA ARSENE
STELIAN NICULESCU

Biocataliza în medii neapoase - fundamentare teoretică şi practică

I. Rolul apei şi al micromediului în biocataliza în medii organice

C.Z. : 542.98

By rendering evident the catalytic properties of enzymes in organic media, it is necessary to re-evaluate the part played by water in expressing the enzymatic activity, the real matter being to establish the strictly necessary water quantity. It is considered that the localization, and maintenance of the essential water layer (usually a monolayer) around the enzyme molecule allows the replacement of the remaining volume by an organic solvent. This paper presents experiments determining the minimum water quantity necessary for the catalytic activity of various enzymes, in the presence or absence of solvents, the enzymes being free or immobilized on supports with various characteristics.

Una dintre cele mai importante dezvoltări înregistrate în ultimii ani în sinteza chimică o reprezintă utilizarea sistemelor biologice drept catalizatori, eficienţi şi specifici, ai reacţiilor chimice.

In prezent, este general acceptată opinia că o largă varietate de reacţii organice poate fi catalizată de astfel de sisteme biologice (enzime, organite celulare, celule), problema - cheie fiind reprezentată de găsirea biocatalizatorului adecvat pentru efectuarea reacţiei dorite.

Cunoştinţele referitoare la enzime se bazează, în principal, pe studiile realizate în medii apoase, acest solvent fiind o primă alegere foarte bună, având în vedere faptul că enzimele sunt izolate din organisme vii constituite, în mare parte, din apă.

Pe de altă parte însă, experienţa acumulată demonstrează că înţelegerea mecanismelor catalizei enzimatice poate fi îmbunătăţită prin introducerea unui nou parametru fundamental şi anume mediul de reacţie. Problema esenţială o constituie faptul că studierea "in vitro" se realizează, de obicei, în apă, pe când în celulele vii, enzimele acţionează, cel mai ades, la interfaţa apă/mediu organic sau în apropierea ei [1]. Nu există îndoieli că proprietăţile fizice ale apei, ce se află la interfaţă, diferă semnificativ de cele ale apei-solvent.

S-a evidenţiat, totodată, rolul major pe care îl are structura subcelulară şi compartimentarea enzimelor în reglarea metabolică, pe când în experimentele clasice se folosesc enzime izolate, în formă aproape pură. Aceste considerente impun corelarea proprietăţilor enzimatice determinate "in vitro" cu condiţiile de funcţionare "in vivo".

În afara motivaţiei biochimice de bază, această modificare a concepţiei poate fi de un real interes din punct de vedere biotehnologic, conducerea conversiilor enzimatice în solvenţi organici-şi nu în mediu apos - prezentând o serie de avantaje majore, printre care pot fi enumerate câteva:

1) solubilitatea preferenţială sau chiar exclusivă a majorităţii componentelor organice în medii neapoase;

2) posibilitatea de a evidenţia şi de a realiza reacţii noi, ce nu pot fi efectuate în apă datorită restricţiilor cinetice sau termodinamice, sau datorită favorizării reacţiilor secundare nedorite(de exemplu hidroliza, migrarea grupării acil, adiţia nucleofilă a ionului hidroxil);

3) stabilitatea mărită a enzimelor;

4) facilitarea recuperării produşilor de reacţie din solvenţii organici comparativ cu apa;

5) insolubilitatea enzimelor în medii organice, ceea ce permite recuperarea şi refolosirea lor.

Enzimele îşi exprimă, în totalitate, proprietăţile catalitice numai în situaţia în care ele prezintă o

Biochim. MELANIA-LILIANA ARSENE şi dr. biochim.STELIAN NICULESCU, ICECHIM - Bucureşti

anumită conformaţie, bine definită, şi care este determinată de o reţea complexă, formată atât din legături de hidrogen şi electrostatice, cât şi din interacţii hidrofobice.

Până nu demult, se considera că înlocuirea apei trebuie să modifice drastic conformaţia catalitic activă a enzimelor, cu efect direct asupra activităţii enzimatice, până la denaturarea proteinei.

In ultimii ani, a devenit evident că acest raţionament este, cel puţin parţial, incorect, deoarece problema reală, care se pune în acest domeniu, nu este aceea dacă apa este necesară, ci de câtă apă este nevoie pentru exprimarea activităţii catalitice a enzimelor, fiind greu de imaginat că molecula enzimatică stabileşte interacţii cu toţi cei 55,5 moli de apă dintr-un litru. Este mai probabil că numai aproximativ un monostrat de apă este absolut necesar, iar atât timp cât stratul esenţial de apă este localizat şi menţinut în jurul moleculei de enzimă, înlocuirea restului de volum de apă cu solvent organic devine posibilă, fără a avea efecte drastice asupra enzimei [2].

Abordând problema acţiunii enzimelor în medii organice nu se neagă, deci, rolul important al apei în exprimarea activităţii enzimei, ea fiind într-adevăr, absolut necesară pentru funcţia catalitică a enzimei, participând, direct sau indirect, la stabilirea interacţiilor necovalente, de tipul legăturilor de hidrogen, hidrofobice sau Van der Waals, care menţin conformaţia nativă, activă a enzimei.

Argumente în favoarea ipotezei că enzimele sunt active în medii organice, chiar şi în cazul când cantitatea de apă este foarte redusă, sunt conferite de experimentele în care diverse enzime, aparţinând unor clase diferite îşi păstrează activitatea catalitică. Astfel, pentru a determina gradul în care α-chimotripsina şi subtilizina catalizează în octan anhidru o reacţie luată drept model (transesterificarea), s-au titrat centrii catalitici ai enzimelor suspendate în solvenţi organici, constatându-se că titrul centrilor activi este comparabil cu cel din apă. De aceea, ambele proteaze sunt rezistente şi catalizează specific în medii neapoase [3].

În cazul oxidoreductazelor, cum ar fi alcooldehidrogenaza din ficat bovin, tirozinaza din ciuperci, alcooloxidaza din drojdii, s-a comparat direct activitatea enzimelor în apă şi în solvenţi organici. Toate cele trei enzime au păstrat urme ale activităţii catalitice în solvenţi anhidri, dar adăugarea numai câtorva procente de apă, care nu ating limita de solubilitate a acesteia în respectivii solvenţi apolari, măreşte activitatea lor la acelaşi ordin de magnitudine cu cea din mediu apos. De exemplu, activitatea alcooldehidrogenazei în 99,5% eter izopropilic este de aproximativ un sfert din cea determinată în soluţie apoasă.Cantitatea de apă adăugată peste această limită şi care poate fi înlocuită cu solvenţi capabili să formeze legături de hidrogen, cum ar fi glicerolul sau formamida, activează enzimele prin mărirea flexibilităţii conformaţionale [4].

Transesterificările catalizate de α-chimotripsină şi subtilizină în solvenţi organici anhidri respectă cinetica Michaelis-Menten, ceea ce indică formarea complexului enzimă-substrat. În cazul chimotripsinei, s-au determinat valorile k_{cat}/k_m pentru diferite concentraţii de apă în mediu organic, constituit din octan (tabelul 1) [5]. Pe baza acestor date s-a calculat că unei molecule de chimotripsină în octan îi corespund, în medie, mai puţin de 50 molecule de apă. Ori pentru a se forma un monostrat la suprafaţa acestei enzime ar fi necesar 500 molecule de apă. Rezultă că cele câteva zeci de moli-echivalenţi de apă legaţi de enzimă în mediu de solvenţi organici nu pot forma un strat real de apă, ci participă la formarea câtorva clusteri, probabil localizaţi în dreptul grupărilor ionice ale proteinei. În schimb, alcooldehidrogenaza, tirozinaza şi alcooloxidaza sunt catalitic active în solvenţi organici, atunci când câteva sute de molecule de apă

Tabelul 1

ACTIVITATEA ENZIMATICĂ ŞI CANTITATEA DE APĂ LEGATĂ A CHIMOTRIPSINEI SUSPENDATE ÎN SOLVENT ORGANIC ANHIDRU

Solvent	k_{cat}/K_m, $M^{-1} \cdot min^{-1}$	Cantitatea de apă legată per moleculă de enzimă, % g/g
Octan	63	2,5
Toluen	4,4	2,3
Tetrahidrofuran	0,27	1,6
Acetonă	0,022	1,2
Piridină	<0,004	1,0

corespund unei molecule de enzimă, ceea ce asigură acoperirea moleculei enzimatice cu un monostrat şi această cantitate de apă este comparabilă cu cea necesară activităţii catalitice a enzimelor, în absenţa oricărui solvent [6].

Natura solventului organic şi cantitatea de apă din mediul de reacţiei sunt doi factori fundamentali care determină comportarea enzimelor în micromedii în care apa este în cantitate restrictivă. Apa este absolut esenţială pentru activitatea enzimelor, ea participând la toate interacţiile necovalente, ce menţin proteina în conformaţia ei nativă şi totodată, are un rol crucial în dinamica enzimei. Deşi acest rol a fost recunoscut de mulţi ani, cantitatea minimă de apă necesară enzimei pentru a funcţiona a fost determinată numai în cazul câtorva enzime, în cele mai multe studii folosindu-se lizozimul şi chimotripsina [7]. Pudrele proteice deshidratate au fost hidratate gradual, prin expunerea lor la aer cu umiditate diferită şi modificările moleculare ce apar în moleculele proteice au fost observate prin tehnici spectroscopice. S-a remarcat că procesul de rehidratare măreşte semnificativ mobilitatea matricei proteice care, la un anumit nivel al hidratării (în cazul lizozimului corespunde la 0,2 g apă/g proteină), permite exprimarea activităţii enzimatice. Odată cu creşterea cantităţii de apă proteină, activitatea enzimatică şi flexibilitatea proteinei se măresc de asemenea. La un nivel de 0,38 g/g proteină, moleculele de lizozim devin total hidratate şi activitatea enzimatică atinge 10% din cea din apă[8].

Aceste studii realizate cu pudre uscate de enzime evidenţiază cantitatea minimă de apă necesară catalizei. Din păcate, aceste rezultate nu pot fi direct aplicate reacţiilor catalizate de enzime în medii neapoase, deoarece ele sunt obţinute în absenţa unui solvent organic. Prezenţa acestuia complică serios experimentările, prin afectarea reacţiilor enzimatice în diverse moduri. Intâi, solventul afectează distribuţia apei între enzimă şi mediul de reacţie. In al doilea rând, un solvent organic poate interacţiona direct cu enzima, afectând în sens negativ conformaţia sa nativă, catalitic activă, determinând astfel inactivitatea ei. În final, partiţia substratelor şi/sau produşilor de reacţie între centrul activ al enzimei şi mediu poate influenţa un număr de parametri cinetici şi termodinamici ai procesului. Efectul rezultant al prezenţei unui mediu organic asupra procesului enzimatic este de cele mai multe ori o combinaţie a acestor factori.

Impactul apei asupra comportării cinetice a enzimelor în medii cu cantităţi restrictive de apă este cel mai bine observat când enzimele sunt direct suspendate în solvenţi organici [9]. Activităţile alcooldehidrogenazei din ficat, polifenoloxidazei din ciuperci şi a alcooloxidazei din drojdii au fost determinate în funcţie de concentraţia de apă din mediul de reacţie, reprezentat de o varietate de solvenţi organici:

- în cazul alcooloxidazei: eter etilic, acetat de butil, acetat de etil, n-octanol, alcool terţ-amilic, sec-butanol;
- în cazul polifenoloxidazei : acetat de hexil, n-octanol, acetat de metil, n-butanol, alcool terţ-amilic;
- în cazul alcooldehidrogenazei: clorură de metilen, eter izopropilic, acetat de butil, acetat de metil, tetrahidrofuran, acetonitril.

În cazul oricărui solvent testat, activitatea enzimatică creşte semnificativ odată cu mărirea conţinutului de apă din solvent. De exemplu activitatea alcooloxidazei în acetat de etil creşte de 1000 ori prin modificarea concentraţiei de apă din solvent de la 0,5 la 1,1%. Cantitatea absolut necesară de apă variază semnificativ în cazul fiecărei enzime de la un solvent la altul. Astfel, activitatea acooldehidrogenazei în prezenţa a 0,5% apă în eter izopropilic (solvent hidrofobic) este mai mare cu 3 ordine de mărire decât în acetat de metil sau acetonitril (solvenţi hidrofili), la aceeaşi concentraţie de apă. In ciuda acestor variaţii mari, în condiţii optime, toate cele trei enzime relevă activităţi comparabile cu cele din apă: activitatea alcooloxidazei în alcool tert-amilic ce conţine 10% apă este 21% din cea în tampon apos; în octanol 97%, activitatea polifenoloxidazei atinge 40% din activitatea în apă; activitatea alcooldehidrogenazei în eter izopropilic 99,5% este un sfert din cea din soluţie apoasă [10].

Aparent, enzimele suspendate în solvenţi hidrofobici necesită mult mai puţină apă pentru exprimarea activităţii decât cele suspendate în cei hidrofilici. In cazul primului mediu, partiţia apei are loc preferenţial spre enzimă, astfel încât doar 1% apă în solvent are acelaşi efect ca 30% apă în cazul pudrei uscate de proteină. Adăugarea de apă la solvenţii hidrofilici are ca rezultat creşterea moderată a concentraţiei de apă per g proteină. S-a emis ipoteza că distribuţia diferită a apei între enzimă şi mediu, în diverşi solvenţi organici, este responsabilă de diferenţele înregistrate în activitatea enzimatică. Dependenţa activităţii enzimatice în solvenţi organici de cantitatea de apă legată de enzimă confirmă această ipoteză. Referitor la hidrofobicitatea solventului, dependenţa respectă aceeaşi regulă: cu cât cantitatea de apă este mai mare, raportarea făcându-se la enzimă, cu atât este mai mare activitatea enzimatică.

Pare a fi de presupus că, într-adevăr, concentraţia de apă raportată la enzimă este cea care are cel mai semnificativ efect asupra activităţii ei, în cazul unui anumit solvent. In cele mai multe cazuri, activitatea enzimatică în solvenţi organici este determinată nu atât de interacţiile solventului cu enzima per se, ci de cele ale apei cu enzima. Pierderea stratului esenţial de apă are un puternic efect de scădere a activităţii cu mai mult de trei ordine de magnitudine. Când stratul de apă este refăcut, activitatea catalitică este, totuşi restaurată.

S-a demonstrat că stratul esenţial de apă poate fi substituit într-o anumită proporţie cu alţi compuşi [11]. Prezenţa a 1% formamidă măreşte de 15 ori activitatea alcooldehidrogenazei în mediu de acetat de butil, comparativ cu activitatea enzimei în absenţa aditivului. Adăugarea a 3% formamidă în octanol permite mărirea de 35 ori a vitezei de oxidare a 4-metilcatecolului, reacţie catalizată de tirozinază. Datorită potenţialului ridicat de a forma legături de hidrogen, probabil acest aditiv poate mima interacţiile apei cu proteina, restabilind în acest fel activitatea enzimei. Aditivii pot acţiona, de asemenea, ca o barieră ce previne interacţiile nefavorabile dintre proteină şi solvent.

În aceeaşi ordine de idei, se poate presupune că stabilizarea conformaţiei biocatalizatorului se poate realiza prin întărirea legăturilor ce se stabilesc între moleculele de apă din stratul esenţial şi biocatalizator. O posibilă cale de realizare a acestui deziderat, cel puţin în cazul proteinelor, este de a înlocui H_2O cu D_2O. S-a arătat că timpul de înjumătăţire al invertazei creşte linear până la un factor apropiat de 4, în cazul în care cantitatea de D_2O din amestecul de reacţie este crescut la 100% [12].

Menţinerea proprietăţilor catalitice ale enzimelor în sisteme apă-cosolvent, la concentraţii mari de component organic (peste 70-80%), se poate realiza chiar şi în cazurile de perturbare aproape completă a stratului de hidratare a moleculei enzimatice, caz în care se impune, însă, conservarea prin alte metode a conformaţiei catalitic active a enzimei. Una din soluţiile propuse este imobilizarea enzimelor, ce se dovedeşte a fi o metodă deosebit de utilă pentru stabilizarea biocatalizatorului, prin minimalizarea inactivării datorate acţiunii unor agenţi denaturaţi.

Unul dintre componentele cu rol major în modificarea micromediului enzimelor imobilizate îl reprezintă suportul sau matricea de imobilizare, constituit din polimeri organici sau anorganici, reticulaţi sau nu; prin varierea, de exemplu, a tipului de sarcini electrice, a densităţii acestora şi a polarităţii matricei, proprietăţile intrinseci ale micromediului se modifică în funcţie de natura chimică a matricei şi de interacţiile mutuale dintre matrice, reactanţi şi biocatalizatori [12].

În ciuda numeroaselor date de literatură, nu este-cel puţin pentru moment-posibilă predicţia efectului pe care o anumită matrice o are asupra activităţii, stabilităţii şi/sau productivităţii biocatalizatorului. Acest lucru se datorează atenţiei reduse ce a fost acordată aspectelor fundamentale ale efectelor micromediului asupra biocatalizei. Preocuparea de a găsi noi matrice pare a fi mai mare decât cea de a înţelege cum funcţionează matricele existente. O excepţie o reprezintă lucrările lui Goldstein [13], care abordează efectul încărcării electrice a micromediului asupra comportării cinetice a α-chimotripsinei. Scăderea activităţii observate în cazul derivaţilor policationici ai enzimelor şi creşterea în cazul celor polianionici pot fi explicate la nivel molecular prin faptul că încărcarea electrică a polimerului modifică valorile pk_a a două grupări pozitive din centrul catalitic activ al enzimei.

Aceste studii au arătat că interacţiile electrostatice dintre matrice, reactanţi şi biocatalizatori par a fi prea specifice pentru a permite elaborarea unor reguli generale pentru selecţia matricei. Spre deosebire de acest tip de interacţii, într-un studiu asupra efectelor solvenţilor organici asupra biocatalizei, s-a arătat că interacţiile hidrofobice dintre matrice, reactanţi şi biocatalizatori sunt mult mai puţin specifice.

Alegerea suportului este de importanţă majoră nu numai datorită influenţei pe care o exercită asupra micromediului enzimatic, ci şi prin influenţa pe care o are asupra distribuţiei apei din sistem, deci şi asupra stratului esenţial de apă. Astfel, s-a arătat, că în cazul α-chimotripsinei şi alcooldehidrogenazei apare o competiţie pentru apa din sistem între enzimă, suport şi solvent [14]. Când concentraţia de apă din amestecul de reacţie este constantă, activitatea enzimei imobilizate pe diferite suporturi scade odată cu mărirea afinităţii suportului pentru apă. Într-adevăr, suporturile hidrofilice absorb apa şi, ca rezultat, enzima devine insuficient hidratată şi îşi pierde activitatea. Interesant de menţionat este faptul că atunci când au fost determinate vitezele de reacţie la diferite cantităţi de apă, activitatea preparatului imobilizat pe un suport hidrofilic a fost mai mică în toate cazurile, indicând prezenţa unor interacţii directe dintre enzimă şi suport.

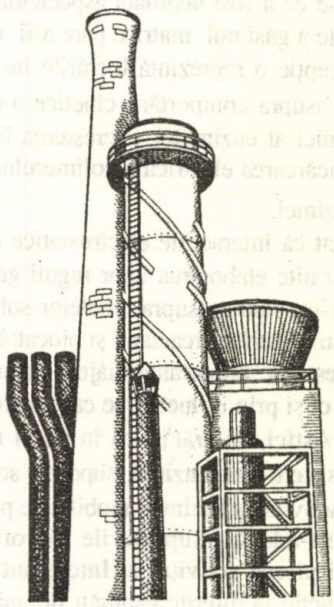
În schimb, alţi autori consideră că proprietăţile hidrofilice ale suportului pot asigura o concentraţie mai mare de apă în vecinătatea moleculei de enzimă decât în soluţie apoasă [15].

În concluzie, se poate afirma că este general acceptat faptul că biocatalizatorii sunt înconjuraţi de un strat subţire de apă, puternic legat, care este considerat a fi esenţial pentru activitatea biocatalitică. Perturbarea delicatelor interacţii apă-biocatalizator sau, mai rău, îndepărtarea stratului esenţial de apă conduce, indiscutabil, la modificări structurale reversibile sau ireversibile ale biocatalizatorului şi astfel la pierderea activităţii catalitice. Una dintre cele importante reguli ale enzimologiei în medii neapoase constă în atenţia deosebită ce trebuie acordată menţinerii interacţiilor fireşti apă-catalizator.În acest fel se asigură integritatea biocatalizatorului şi se poate aştepta ca el să-şi exprime întreaga activitate catalitică [12].

Bibliografie

1. MARTINEK, K., LEVASHOV, A.V., KLYACHKO, N., KHMELNITSKI, Y.L. şi BEREZIN, I.V., Eur. J.Biochem., 155, 1986, p. 453
2. KLIBANOV, A.M., Chemtech, 16, 1986, p. 354
3. ZAKS, A. şi KLIBANOV, A.M., J.Biol.Chem., 263, 1988, p.3194
4. ZAKS, A. şi KLIBANOV, A.M., J.Biol.Chem., 263, 1988, p. 8017
5. KLIBANOV, A.M., Trends Biochem. Sci., 14, 1989, p. 141
6. RUPLEY, J.A., GRATTON, E. şi CARERI, G., Trends Biochem. Sci., 8, 1983, p. 18
7. ZAKS, A., Biocatalysts for Industry, Ed. J.S. Dordick, Plenum Publish.Co., 1991, p. 161
8. KLIBANOV.A.M., Adv. Appl. Microbiol., 29, 1983, p.1
9. ZAKS, A.şi KLIBANOV, A.M., J. Am. Chem. Soc. , 108, 1986, p. 2767
10. RUSSEL, A.J. şi KLIBANOV, A.M., J.Biol. Chem., 263, 1988, p. 11624
11. RIVA, S., CHOPINEANU, J., KIEBOOM, A.P.G. şi KLIBANOV, A.M., J.Am.Chem. Soc. 110, 1988, p. 584
12. LAANE, C., Biocatalysis, 1, 1987, p.17
13. GOLDSTEIN, L., Biochemistry, 11, 1972, p. 4072
14. DEETZ, J.S. şi ROZZELL, J.D., Trends Biotechnol., 6, 1988, p.15
15. KHMELNITSKI, Y.L., LEVASHOV, A.V., KLYAHKO, N.L. şi MARTINEK, K., Enzyme Microb. Techol., 10, 1988, p.710

Intrat în redacţie: 27 VII 1992



ION SITARU
MIHAELA TEODORESCU

Oscilaţiile de suprafaţă ale plasmei solide

I. Tratarea clasică : Ecuaţiile Maxwell în medii neomogene

C.Z. : 533.9

There are two effects associated with the solid surface:a) alteration of the bulk modes of the infinte solid and b) the appearance of new surface - specific modes.
Most of our knowledge about solid surface (composition, ordering, atom dynamics, interaction energy of some molecules with solids), as well as other properties has been supplied by spectroscopic methods; these methods afford basically the variation of the characteristics of an incident particle beam (electrons, photons, ions etc.) as it emerges after the interaction with the solid surface in question.
The incident beam employed in spectroscopy interacts with the surface modes and only the knowledge about these modes allows one to transform the variation of beam properties into information regarding the surface
This contribution deals with the solid surface plasma oscillation, one of the b) type modes.

Unul din modelele pentru solide este considerarea acestora ca plasmă solidă din electroni şi ioni. Acest model este aplicabil metalelor, semimetalelor şi semiconductorilor dopaţi. Spre deosebire de plasma gazoasă, care poate fi scoasă cu uşurinţă din starea de echilibru termodinamic, plasma solidă se află totdeauna aproape de această stare, din cauză că sarcinile pozitive, ionii, sunt aproape imobili, şi, ca o consecinţă, acesteia din urmă i se poate aplica termodinamica de echilibru, mai ales pentru excitaţiile elementare cum sunt interacţiile cu fascicule de electroni, fotoni, ioni etc. folosite în spectroscopia suprafeţelor solide.

Caracteristica principală a plasmei este posibilitatea existenţei unei densităţi locale de sarcină nenule care poate crea câmpuri coulombiene de lungă distanţă producând în sistem mişcări colective care au o frecvenţă $\omega_p = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ unde k este un fel de "constantă elastică" iar m masa electronului. În cazul de faţă forţele de refacere a echilibrului fiind coulombiene $k \sim ne^2$ unde n este densitatea de electroni iar e sarcina electronului şi deci $\omega_p \approx \left(\frac{ne^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ energia oscilaţiilor fiind $h\,\omega_p$ de ordinul 10 eV pentru metale şi 0,1 eV pentru semiconductori dopaţi.

Alt efect este ecranarea: dacă o sarcină intră din exterior în plasmă, sarcina indusă ecranează câmpul produs de prima după o lungime caracteristică λ_e de la sarcina externă de ordinul 1Å în metale şi 10^3Å în semiconductori dopaţi.

De aici urmează că o perturbaţie externă cu lungimea de undă peste λ_e "vede" solidul ca un continuu, în timp ce la o lungime de undă mai mică decât λ_e plasma solidă apare ca formată din sarcini discrete, individuale.

Alt parametru al plasmei solide τ este timpul mediu de ciocnire a unui electron cu un defect al reţelei, o vibraţie a sa (fonon) etc. acesta fiind mecanismul de amortizare a mişcării electronilor.

Prezenţa unui câmp magnetic exterior static H_0 modifică proprietăţile plasmei solide prin apariţia unei frecvenţe ciclotronice $\omega_c = \frac{eH_0}{mc}$ şi a noi moduri de oscilaţie (Platzman şi Wolff [1]), unde heliconice.

Dacă V şi K sunt energiile potenţială coulombiană şi cinetică se pot deosebi două regimuri în plasmă:

Dr. fiz. ION SITARU şi dr. fiz. MIHAELA TEODORESCU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică - Bucureşti

nedegenerat de densitatea mică şi temperatura înaltă $K/N \sim k_B T$ unde N, k_B şi T sunt, respectiv, numărul total de particule, constanta lui Boltzmann şi temperatura şi degenerat $K/N \sim E_F$ unde E_F este nivelul Fermi. Metalele se află în regim degenerat iar semiconductorii slab dopaţi în regim nedegenerat. Cazul slab cuplat $V/K \ll 1$ se tratează ca un gaz cu interacţiuni slabe iar cazul $V/K \gg 1$ când solidul trebuie considerat cristal energia cinetică se poate chiar neglija. Evident cazul intermediar $V \approx K$ numit lichid Fermi e cel mai dificil. În practică însă (Ritchie [2])chiar la $V/K \approx 5$ se pot aplica destul de bine rezultatele obţinute în ipoteza $V/K \ll 1$.

Existenţa suprafeţei aduce două tipuri de efecte: *a)* modificarea modurilor de volum, care există într-un solid infinit , *b)* crează moduri noi specifice suprafeţei, care nu există într-un solid infinit. Cum drumul liber mediu este de obicei mult mai mic decât dimensiunile probei, efectele *a)* sunt extrem de mici. Efectele *b)* sunt observate în multe experimente şi ele sunt de fapt cele care aduc informaţii despre natura suprafeţelor. Unele proprietăţi ale materialelor pot fi explicate folosind conceptele modurilor suprafeţei.

Formularea problemei şi aproximaţii

Se consideră un sistem format din electroni şi ioni, diamagnetic, fără câmpuri statice exterioare. Ionii formează o reţea care poate fi distorsionată la suprafaţă. Hamiltonianul sistemului

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{1\text{-}2} \tag{1}$$

unde:

$$\mathcal{H}_1 = \sum \frac{p_i^{-->2}}{2m_i} \tag{2}$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{8\pi}\int d^3\vec{r}\,[\,\frac{1}{c^2}(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t})^2 + (\nabla \times \vec{A})^2\,] \tag{3}$$

$$\mathcal{H}_{1\text{-}2} = \sum_i e_i \Phi(\vec{r}_i, t) - \frac{1}{c}\sum_i \frac{e_i}{m_i}\vec{A}(\vec{r}_i, t)\vec{P}_i + \frac{1}{2c^2}\sum_i \frac{e_i^2}{mi}\vec{A}^2(\vec{r}_i, t) \tag{4}$$

iar p_i, m_i, e_i sunt "respectiv, impulsul, masa şi sarcina particulei i (electron sau ion); $\Phi(\vec{r}, t)$, $\vec{A}(\vec{r}, t)$ sunt potenţialele scalar şi vectorial cu convenţia $\nabla \vec{A} = 0$ în care $\vec{H} = \nabla \times \vec{A}$ şi $\vec{E} = \vec{E}_L + \vec{E}_T = -\nabla\Phi - \frac{1}{c}(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t})$ iar $\nabla \vec{E}_T = 0$ şi $\nabla \times \vec{E}_L = 0$, $\vec{H}$ şi $\vec{E}$ fiind câmpurile magnetic şi electric, indicii L şi T definind longitudinal şi transversal.

Densitatea de sarcină $\rho(\vec{r}, t)$ şi densitatea de curent $\vec{j}(\vec{r}, t)$ rezultă din ecuaţiile lui Maxwell :

$$\nabla^2\Phi(\vec{r}, t) = - -4\pi\rho(\vec{r}, t) \tag{5}$$

$$\nabla^2\vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c}\vec{j}(\vec{r}, t) \tag{6}$$

Prima problemă este găsirea stărilor (modurilor) proprii ale sistemului şi a doua este răspunsul sistemului la excitaţii externe (electroni, fotoni incidenţi etc.). Modurile proprii pot fi clasificate în două grupuri.

Unul din grupuri este obţinut în cazul când orice sarcină în exces este ecranată pe o lungime de ecranare microscopică (metale). Ca urmare $\vec{A}$ este practic nul, iar câmpul electric se datorează numai interacţiei coulombiene cu vecinii cei mai apropiaţi. Hamiltonianul poate fi scris :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{Pi}^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_{ij} \qquad (7)$$

V_{ij} fiind un potenţial de distanţă mică.

Celălalt grup este asociat cu sarcini şi curenţi extinşi la distanţe macroscopice (semiconductori slab dopaţi) care creează câmpuri macroscopice în afară de cele microscopice locale. Acest grup conţine (Platzman şi Wolff [1]) oscilaţii ale plasmei de volum şi de suprafaţă (fononi, magnoni etc.).

Se foloseşte aproximaţia liniarităţii densităţii de curent în câmpul electric :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \int d^3 r' \, \delta(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \, \vec{E}(\vec{r}, t') \qquad (8)$$

sau transformata Fourier :

$$\vec{j}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' \, \sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \, \vec{E}(\vec{r}, \omega) \qquad (9)$$

Pentru un sistem invariant la translaţii σ este funcţie numai de $\vec{r} - \vec{r}'$ şi (8) devine :

$$\vec{j}(\vec{k}, \omega) = \sigma(\vec{k}, \omega') \, \vec{E}(\vec{k}, \omega) \qquad (10)$$

iar pentru un sistem izotrop tensorul $\sigma(\vec{k}, \omega)$ are forma

$$\sigma_{ij} = \sigma_1(\vec{k}, \omega)\,\delta_{ij} + \frac{k_i k_j}{k^2}\,\sigma_2(\vec{k}, \omega)$$

unde σ_1 şi σ_2 sunt scalari. Funcţia dielectrică este :

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 1 + \frac{4\pi}{i\omega}\,\sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \qquad (11)$$

In principiu, substituind (10) în (5) şi (6) se obţin câmpurile (potenţialele ϕ şi $\vec{A}$) care în (1) dau stările (modurile) proprii ale sistemului. Pentru această problemă aproximaţia liniară (8) este corespunzătoare (Pines [3] şi Bohm şi Pines [4]) câmpurile fiind mici. Insă fenomene de mare importanţă în fizică, precum efectele Raman, Compton şi alte împrăştieri neelastice ale fotonilor, nu pot fi studiate în aproximaţia liniară (8).

Pentru lungimi de undă mici (faţă de lungimea de ecranare) sau pentru plasma de densitate mică şi temperatură mare efectele cuantice sunt slabe şi se poate obţine o descriere cu mijloacele mecanicii clasice cum ar fi ecuaţia Boltzmann-Vlasov.

Aproximaţia ecuaţiei Boltzmann-Vlasov

Această ecuaţie leagă funcţia de distribuire $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ şi câmpul electric total :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\,\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{m}\,\vec{E}(\vec{r}, t)\,\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{împ}} \qquad (12)$$

unde $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{împ}}$ este o dependenţă complicată a funcţiei f de amplitudinea de împrăştiere, considerată de obicei :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{imp}} \approx -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{13}$$

unde τ este timpul mediu de împrăştiere iar f_0 este distribuţia de echilibru :

$$f_0(\vec{v}) = \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{1}{1 + \exp\left[\dfrac{\left(\frac{1}{2}mv^2 - \mu\right)}{k_B T}\right]} \tag{14}$$

h, k_B, μ, T fiind, respectiv, constanta lui Plank, constanta lui Boltzmann, potenţialul chimic şi temperatura.Trebuie subliniat totuşi că în unele cazuri (Kliewer şi Fuchs [5]) trebuie folosită o aproximaţie mai bună decât timpul mediu de împrăştiere.

Prezenţa suprafeţei se manifestă prin presupunerea că o fracţiune p din electroni se reflectă elastic,iar restul sunt împrăştiaţi difuz cu pierderea completă a energiei peste energia de echilibru termic. Se presupune :

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\vec{v}) + f_1(\vec{r}, \vec{v})\, e^{i\omega t} \tag{15}$$

unde f_1 este proporţional cu câmpul electric, termenii de grad superior fiind neglijaţi. După substituirea relaţiei (15) în (12) şi păstrarea numai a termenilor liniari în câmpul electric, ecuaţia Boltzmann-Vlasov liniarizată devine :

$$i\omega f_1 + \vec{v}\frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{m}\vec{E}\frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} = -\frac{f_1}{\tau} \tag{16}$$

Dacă f_1 variază puţin cu $\vec{r}$ încât $\dfrac{\partial f_1}{\partial r} \approx 0$ din (16) rezultă :

$$f_1 = \frac{-e\tau}{m(1 + i\omega\tau)}\vec{E}\frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \tag{17}$$

Cum curentul liniar în câmp este :

$$j_\alpha = 2e\int v_\alpha f_1 \, d^3\vec{v} \tag{18}$$

după substituirea relaţiilor (14) şi (17) rezultă :

$$\vec{j}(\omega) = \frac{e^2\tau n}{m(1 + i\omega\tau)}\vec{E}(\omega) \tag{19}$$

şi folosind (10) şi (11) se obţine :

$$\Sigma(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\frac{1}{1 - \dfrac{i}{\omega\tau}} \tag{20}$$

care este funcţia dielectrică locală, unde ω_p este frecvenţa plasmei

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m} \tag{21}$$

după cum s-a justificat la început, n fiind densitatea de electroni.

Pentru studiul oscilaţiilor de suprafaţă ale plasmei trebuie folosite, în afară de ecuaţia Boltzmann-Vlasov, ecuaţiile lui Maxwell cu condiţii de suprafaţă adecvate. Se presupune că densitatea de sarcină în volum este nulă dar există sarcini de suprafaţă , câmpurile electric şi magnetic nu sunt nule de ambele părţi ale suprafeţei şi sunt legate de ecuaţiile lui Maxwell, iar frecvenţele proprii ale plasmei de suprafaţă depind puternic atât de funcţia dielectrică precum şi de geometria suprafeţei.

Suprafeţe plan paralele

Acest exemplu, cel mai simplu, va ilustra cele de mai sus. Un set de soluţii pentru un film de plasmă solidă are câmpul electric în film orientat după axa z perpendiculară pe suprafaţa filmului :

$$E_z = F(z)\, e^{i\,(\omega t - \vec{k}\,\vec{\pi}R)} \tag{22}$$

unde $\vec{R}$ şi $k_{//}$ sunt vectorul de poziţie şi vectorul de undă paraleli cu suprafeţele. Ecuaţia undei pentru câmpul electric (suprafaţa plană permite unde pur electrice) devine :

$$\frac{d^2 F}{dz^2} - K_i^2 F = 0 \tag{23}$$

$$Ki = \left(k_{//}^2 - \frac{\omega^2 \varepsilon_i}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{24}$$

εi fiind permitivitatea materialului i . Aceste unde corespund cazului fără sarcină în volum $\vec{\nabla} \vec{E}=0$. Soluţia generală a ecuaţiei (23) este o combinaţie liniară de e^{kiz} şi e^{-kiz}.

La o singură interfaţă plasmă solidă - vid la $z=0$ şi pentru soluţii neradiative $F(z)$ va avea forma

$$F(z) = \begin{cases} A_1\, e^{k_p z} & z<0 \\ A_2\, e^{k_v z} & z>0 \end{cases} \tag{25}$$

unde p şi v sunt indici pentru plasmă şi vid, plasma aflându-se în regiunea $z<0$ iar A_1, A_2 constante.

Relaţia (20) pentru un tip de împrăştiere mare devine $\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ iar cerinţa continuităţii câmpurilor electric şi magnetic paralele cu suprafaţa $z=0$ dă pentru A_1 şi A_2 ecuaţii omogene al căror determinant trebuie să fie nul pentru ca cele două constante să fie diferite de zero şi rezultă :

$$\omega = \omega_p \left[1 + \frac{1}{q^2} + \left(1 + \frac{1}{4q^4} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{26}$$

în care : $q = k_{//}\, c / \omega_p$

În cazul electrostatic când q e mic (26) devine :

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \tag{27}$$

prevăzut prima dată de Ritchie [6] şi detectat experimental de Powell şi Swan [7].

Bibliografie

1. PLATZMAN, P.M. şi WOLFF, P.A., Waves and Interactions in Solid State Plasmas, Academic Press, New York şi Londra, 1973
2. RITCHIE, R.H., Surf. Sci., **34**, nr.1, 1973
3. PINES, D., The Many-Body Problem, Benjamin, New York, 1962
4. BOHM, D. şi PINES, D., Phys. Rev., 92, 1953, p. 609
5. KLIEWER, K.L. şi FUCHS, R., Phys. Rev., 172, 1968, p. 607
6. RITCHIE, R.H., Phys. Rev., 106, 1957, p. 874
7. POWELL, C.J. şi SWAN, J.B., Phys. Rev., 118, 1960, p. 640

Intrat în redacţie: 17 V 1991

brevete

DERIVAT AL ACIDULUI NICOTINIC ACTIV LA NIVELUL APARATULUI CARDIOVASCULAR

Brevet RO nr.103 453

Int.Cl.5 : C 07 D 213/56

Invenţia se referă la un derivat al acidului nicotinic activ la nivelul aparatului cardiovascular.

Derivatul se obţine prin reacţionarea N-hidroxietil-nicotinamidei cu clorhidratul clorurii acidului acexamic în mediu de cloroform anhidru. Prin încălzire la reflux, timp de o oră, neutralizare cu o soluţie de $NaHCO_3$ 10%, se obţine acetilaminohexanoatul de beta-nicotinamido-2-etil, cu punct de topire între 54-55^{0}C.

Derivatul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj: - lărgeşte gama produşilor care au acţiune la nivelul aparatului cardiovascular.

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI PIGMENT CERAMIC DE TIP UWAROVIT

Brevet RO nr. 105 155

Int.Cl.5 : C 09 D 1/28

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui pigment de culoare verde smarald, de tip uwarovit.

Se utilizează hidrosilicatul de sodiu obţinut printr-o reacţie de precipitare(permite o reactivitate mare), şi oxidul de crom sub forma Cr_2O_3(permite o ardere la o temperatură mai joasă de 1100^{0}C).

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

-permite lărgirea gamei de pigmenţi utilizaţi în industria ceramicii.

CONSTANTIN RADOVICI
ECATERINA POP
RUXANDRA BÂRJEGA
ADRIAN DEŞANU

Studiul unor zeoliţi de tip pentasil şi mordenit prin difracţie de raze X la temperaturi înalte

C.Z. : 661.183.48

Zeolites of pentasil (ZSM5) and mordenit type with SiO_2/Al_2O_3 ratios 31, 44, 131, 170, 1200 and respectively 14 and 55 were synthesized and studied by x- ray diffraction at temperatures between 293 and 893° K. As the temperature increases the lattice parameters decrease and the decrease is 3-5 times bigger for mordenit than for ZSM5. The intensities of the diffraction peaks at small angles increase, at medium angles remain approximately constant, at big angles decrease slightly as the temperature increases. The increase of intensities at small angles is in correlation with the water content in the channels of corresponding structure. The molecules in the channels interact with zeolitic framework and tend to form a unique(single) crystalline phase (structure) characterized by a special type of disorder determined by the interaction of the molecules with the zeolitic framework on the one hand and by the relative freedom of their mtion on

Zeoliţii de tip pentasil (ZSM5) şi mordenit sunt utilizaţi pe scară largă în procese de sorbţie şi cataliză.

Aceste procese au loc de regulă la temperaturi ridicate (400-700 K) dar comportarea structurilor respective la aceste temperaturi este încă foarte puţin studiată [1,2]. Pe de altă parte studiile structurale efectuate la temperatura camerei au pus în evidenţă o serie de aspecte a căror semnificaţie nu este pe deplin clarificată. S-a arătat că intensităţile maximelor de difracţie se modifică substanţial în urma îndepărtării prin calcinare a moleculelor organice folosite la sinteză. Efectul se amplifică la trecerea din forma Na în forma H şi depinde puternic de conţinutul de Al din carcasa zeolitică [3-5]. In cazul ZSM 5 cu conţinut scăzut de Al are loc transformarea structurii ortorombice într-o structură monoclinică şi schimbările de intensităţi au fost puse pe seama acestei tranziţii [6]. In cazul mordenitului (forma H) structura ortorombică se păstrează indiferent de concentraţia Al , dar modificările de intensităţi sunt chiar mai mari în ZSM 5. S-au propus metode de dozare a conţinutului de Al pe baza variaţiei rapoartelor de intensităţi [7,8] dar nu este clar cum se explică aceste variaţii şi deci care sunt bazele şi limitele acestor metode.

Partea experimentală

Pentru a urmări evoluţia structurilor cristaline în funcţie de temperatură s-au utilizat o cameră de temperaturi înalte GPVT - 1500 şi un difractometru DRON 2,0 cu goniometru orizontal GUR-5 şi înregistrare pe contor cu scintilaţie prevăzut cu discriminator de impulsuri. S-a folosit radiaţia $Cu_{K\alpha}$ filtrată cu Ni. Inregistrările s-au făcut în trepte între 293 şi 893 K în regim automat. Determinarea intensităţilor înregistrate, a poziţiilor şi semilăţimilor maximelor de difracţie s-a făcut în regim punct cu punct. Viteza de încălzire a fost de aproximativ 5 grd. min^{-1} cu un timp de termostatare de 15 min la fiecare treaptă. Precizia termostatării a fost de ± 3 grd. Precizia determinărilor a fost de ± 0,005 - 0,01 grd. pentru unghiurile de difracţie 2θ şi de ± 1-4% pentru intensităţi. S-au aplicat corecţii pentru absorbţia fascicolului de raze X în atmosfera camerei de temperaturi înalte. S-au verificat reversibilitatea transformărilor structurale la răcire lentă şi reproductibilitatea lor la cicluri repetate încălzire - răcire. Probele de ZSM 5 au fost obţinute din geluri cu diferite rapoarte silice - alumină menţinute în autoclavă 48 h la 343 K în prezenţă de alcool n-propilic (raport molar alcool propilic/ SiO_2 = 1,5) ca adaos organic de cristalizare. Silicalitul a fost obţinut

Dr.chim. CONSTANTIN RADOVICI şi ing. ADRIAN DEŞANU, ICECHIM-Bucureşti, fiz.RUXANDRA BÂRJEGA, S.C. ZECASIN - S.A.

din gel de silice în prezenţă de hidroxid de tetrapropilamoniu (TPA), în raport molar TPA/SiO_2 = 0,27, menţinut în autoclavă 24 h la 343 K. Mordenitul a fost obţinut din gel silice - alumină cu raport SiO_2/Al_2O_3 = 10,5 menţinut în autoclavă 20 h la 493 K. Probele au fost calcinate la 850K şi apoi trecute în forma H prin schimb ionic în soluţii de NH_4Cl slab acide şi calcinate la 833 K pentru îndepărtarea NH_3.

Dealuminizarea mordenitului (forma H) s-a făcut prin tratare cu HCl 6N la cald şi calcinare la 833 K.

Rapoartele SiO_2/Al_2O_3 în probele finale au fost pentru ZSM 5 =31, 44, 96, 131, 170 ; pentru mordenit = 14; pentru mordenit dealuminizat = 55 şi pentru silicalit =1200. Determinarea rapoartelor SiO_2/Al_2O_3 s-a făcut prin analiză chimică.

Toate probele au fost bine cristalizate şi nu s-au detectat alte faze cristaline prin difracţie de raze X.

Rezultate şi discuţii

In tabelul 1 se dau parametrii celulei elementare şi coeficienţii de dilatare în volum, α_v, la temperaturi cuprinse între 293 şi 893 K. Pentru a evidenţia comportarea specifică a zeoliţilor se dau spre comparaţie parametrii respectivi ai α - cuarţului care are aceeaşi compoziţie chimică cu silicalitul (concentraţia impurităţilor în cuarţul utilizat pentru măsurători este de acelaşi ordin de mărime ca şi în silicalit).

Se constată că între 293 şi 393 K coeficienţii de dilatare sunt asemănători dar la temperaturi mai mari evoluţia acestora este total diferită: în timp ce α- cuarţul se dilată în continuare (coeficienţii α_v sunt pozitivi), silicalitul se contractă (coeficienţii α_v sunt negativi). Pentru atomii de oxigen împachetaţi relativ compact din α-cuarţ creşterea amplitudinii vibraţiilor termice odată cu creşterea temperaturii nu se poate realiza fără creşterea volumului specific. In silicalit aproximativ o treime din volumul cristalelor revine canalelor. Volumul ce revine unei unităţi de SiO_2 la 293 K este de 55,7 $Å^3$ faţă de numai 37,7 $Å^3$ în cazul α- cuarţului.

Creşterea amplitudinii vibraţiilor termice ale atomilor din silicalit odată cu creşterea temperaturii se realizează pe seama spaţiului liber al canalelor plusul de energie tinzând să aducă reţeaua cristalină într-o stare mai stabilă prin reducerea volumului canalelor. In mod similar se comportă zeoliţii de tip pentasil cu diverse concentraţii de Al_2O_3 (Z96 şi Z44) în care Si^{+4} este substituit parţial cu Al^{+3}. Are loc numai o uşoară creştere a parametrilor celulei elementare odată cu creşterea concentraţiei de Al^{+3} întrucât distanţa Al-O este mai mare decât Si-O. In cazul mordenitului contracţia de volum la încălzire este de 3-5 ori mai puternică şi începe chiar de la 293 K. Volumul per unitate SiO_2 este de 57,9 $Å^3$ şi deci volumul liber disponibil este mai mare decât în silicalit, ceea ce concordă cu efectul mărit de contracţie.

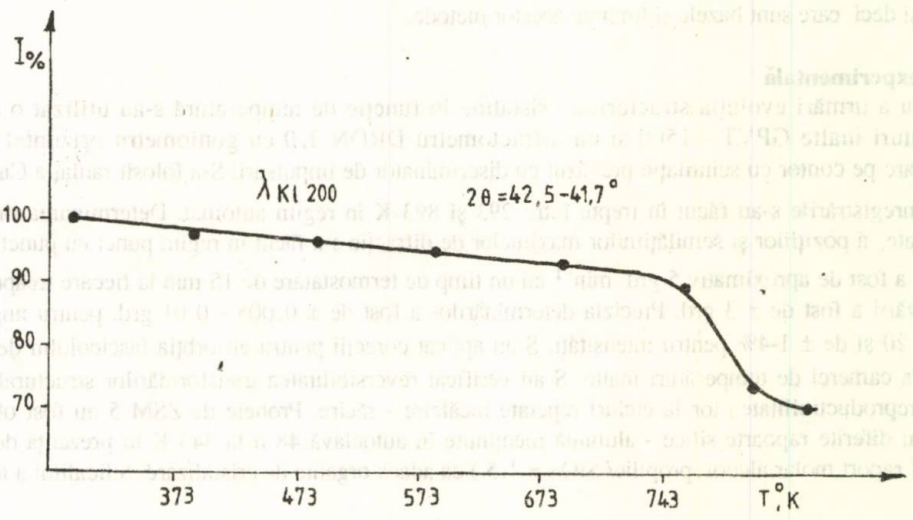


Fig.1. Dependenţa de temperatură a intensităţii maximului 200 la cuarţ

Tabelul 1

DEPENDENŢA PARAMETRILOR CELULEI ELEMENTARE DE TEMPERATURĂ

Temperatura, K	SiO_2 - silicalit				SiO_2 - α cuarţ			Z96				Z44				Mordenit 14			
	a, Å	b, Å	c, Å	α_v x 10^5	a, Å	c, Å	α_v x 10^5	a, Å	b, Å	c, Å	α_v x 10^5	a, Å	b, Å	c, Å	α_v x 10^5	a, Å	b, Å	c, Å	α_v x 10^5
293	20,100	19,884	13,385	4,2	4,9136	5,4046	4,9	20,105	19,992	13,421	4,3	20,109	19,944	13,453	4,7	18,189	20,421	7,485	-2,5
393	20,098	19,935	13,407	4,2	4,9207	5,4152	5,0	20,116	19,953	13,450	4,3	20,127	19,975	13,484	4,7	18,183	20,381	7,483	-2,5
493	20,095	19,937	13,399	-0,7	4,9298	5,4226	4,8	20,112	19,955	13,445	-0,5	20,132	19,983	13,475	-0,1	18,170	20,360	7,480	-2,1
593	20,083	19,932	13,392	-1,4	4,9405	5,4250	5,5	20,107	19,953	13,436	-1,0	20,122	19,984	13,468	-1,0	18,161	20,311	7,476	-3,4
693	20,070	19,926	13,383	-1,6	4,9534	5,4263	8,4	20,099	19,949	13,428	-1,2	20,117	19,976	13,453	-1,8	18,139	20,264	7,472	-4,1
793	20,056	19,918	13,376	-1,6	4,9725	5,4305	** 25,8	20,084	19,941	13,415	-2,1	20,105	19,968	13,441	-1,9	18,105	20,207	7,460	-6,3
893	20,039	19,905	13,353	-3,2	4,9968	5,4538	** 2,0	20,071	19,930	13,400	-2,3	20,091	19,956	13,432	-2,0	18,023	20,058	7,438	-14,8

* Se dau parametrii pentru structura monoclinică cu β = 90,8 ^{o} - stabilă la temperatura respectivă

** La 843 K parametrii de reţea pentru α - cuarţ sunt: a = 4,9956 Å ; c = 5,4507 Å . Pe baza lor s-a calculat α_v la 793 K şi la 893 K.

Comportamentul silicalitului este specific şi în ceea ce priveşte tranziţiile de fază. Trecerea de la structura monoclinică la cea ortorombică, care are loc între 293 şi 393 K, nu este însoţită de variaţii în salt ale parametrilor celulei elementare şi respectiv ale coeficienţilor de dilatare. Coeficientul de dilatare α_v este acelaşi (în limita erorilor de măsurare) ca şi pentru Z 44 unde nu are loc nici o tranziţie de fază, structura ortorombică fiind stabilă la 293 K. Incercările de a evidenţia efectul termic corespunzător tranziţiei monoclinic- ortorombic pe curba DTA a silicalitului nu au dat rezultate concludente. Pe de altă parte, tranziţia α-cuarţ $\rightleftarrows$ β - cuarţ care are loc între 793 şi 893 K şi care nu presupune o transformare radicală de simetrie, structura rămânând tot hexagonală (are loc numai o schimbare a grupului spaţial de la D_3^4 la D_6^4 sau D_6^6) cu acelaşi număr de ioni în celula elementară, poate fi considerată ca o tranziţie foarte blândă. Un monocristal de α-cuarţ poate fi transformat în β- cuarţ şi invers fără ca aceasta să ducă la deteriorarea monocristalului. Şi totuşi această tranziţie presupune un salt de volum de aproximativ 1,3%, respectiv o creştere de aproximativ 5 ori a coeficientului α_v , iar efectul termic corespunzător poate fi identificat fără nici o problemă pe curba DTA. Din nou comportarea atât de specifică a silicalitului trebuie pusă pe seama posibilităţilor oferite de spaţiul intern disponibil.

Un alt aspect caracteristic pentru evoluţia structurii zeoliţilor în funcţie de temperatură este marcat de evoluţia intensităţilor maximelor de difracţie. De regulă, intensitatea maximelor de difracţie scade odată cu creşterea temperaturii , scăderea fiind cu atât mai accentuată cu cât unghiul de difracţie este mai mare. In figura 1 se ilustrează acest lucru pentr α-cuarţ.

După cum se vede, tranziţia α-cuarţ $\rightleftarrows$ β–cuarţ este marcată de o scădere în salt a intensităţii , care poate fi uşor şi cuantificată prin difracţie de raze X în condiţiile noastre de lucru. In cazul zeoliţilor de tip pentasil intensităţile maximelor de difracţie de la unghiuri mici cresc odată cu creşterea temperaturii în timp ce la unghiuri mai mari rămân aproximativ constante sau scad uşor(fig.2.)

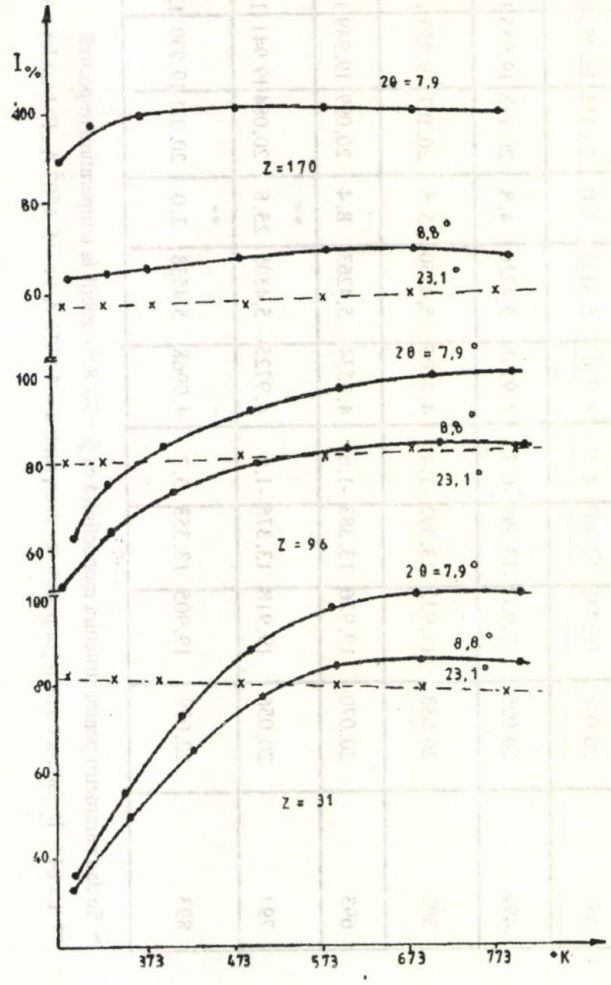


Fig.2 Dependenţa de temperatură a intensităţilor maximelor 101, 020, 501 la ZSM5 cu rapoarte SiO_2/Al_2O_3 = 31, 96 şi 170

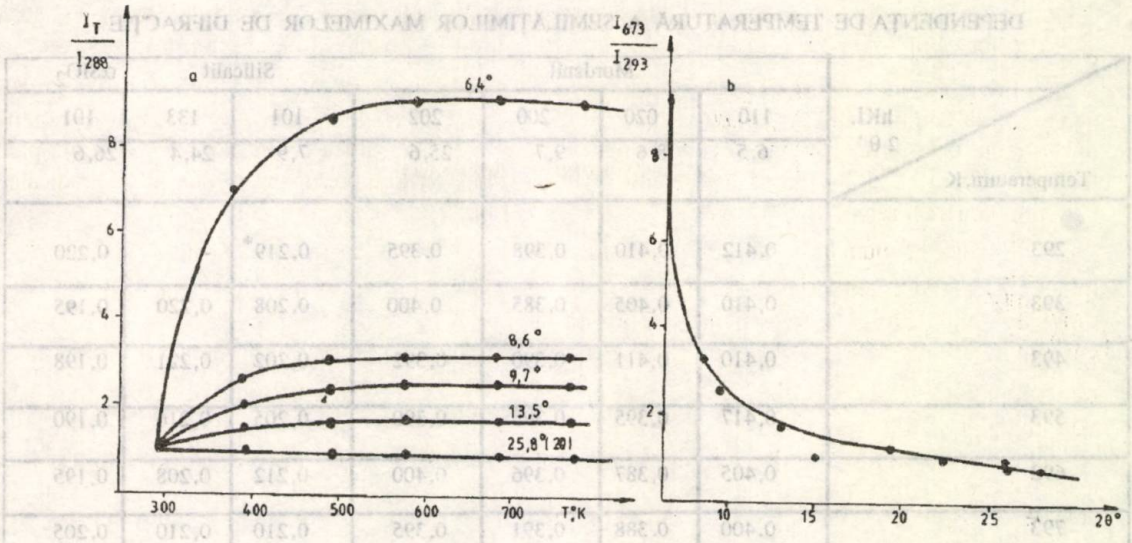


Fig.3 Evoluţia intensităţilor maximelor de difracţie în funcţie de temperatură (a) şi de unghiul de difracţie (b) la Mordenit 14.

Creşterile de intensitate, ΔI, de la unghiuri mici sunt cu atât mai mari cu cât concentraţia aluminiului din reţeaua cristalină a zeolitului este mai mare. Fenomenul este similar, dar mai accentuat, la mordenit (fig.3): la 6,4° (2 θ°) intensitatea creşte de peste 9 ori când temperatura creşte de la 288 la 673K pe când la 13,5° creşterea este de numai 1,8 ori iar peste 23° nu mai are loc o creştere ci o scădere a intensităţilor. In mordenitul dealuminizat creşterea de la 6,4° este de numai 1,4 ori ,iar cea de la 13,5° de 1,2 ori pentru ca peste 23° să aibă loc o scădere similară cu cea de la mordenitul iniţial. Amploarea crescută a fenomenului în mordenit de corelează cu concentraţia mai mare a Al (de aproximativ 2 ori) faţă de cea din ZSM 5. S-ar părea deci că prezenţa Al în reţea este răspunzătoare pentru comportarea specifică a structurilor zeolitice (respectiv a intensităţilor maximelor de difracţie) la încălzire. Factorii de difuziune ai Al sunt foarte apropiaţi de cei ai siliciului, iar modificările poziţiilor atomilor în celula elementară datorită substituţiei Si cu Al sunt prea mici pentru a explica variaţiile mari de intensităţi aşa cum rezultă ele din determinările experimentale. Dependenţa creşterilor de intensităţi de unghiul de difracţie sugerează că ar putea fi vorba de defecte de structură de un tip cu totul specific. Intr-adevăr, se constată o creştere a semilăţimilor maximelor de difracţie odată cu creşterea concentraţiei Al ,care nu poate fi atribuită decât cel mult parţial scăderii dimensiunilor de cristale.Determinările de dimensiuni de cristale făcute prin microscopie optică şi electronică arată că acestea sunt de regulă mult mai mari de 100 nm. şi deci creşterea semilăţimilor maximelor de difracţie trebuie atribuită cu precădere defecţiunilor din structura cristalină. In tabelul 2 sunt date pentru ilustrare semilăţimile unor maxime de difracţie pentru mordenit, ZSM 5, silicalit şi α-cuarţ la diferite temperaturi.

Se constată că semilăţimile nu se schimbă practic odată cu creşterea temperaturii şi deci defecţiunile respective nu sunt determinante pentru schimbările de intensităţi observate. In figura 4 este dată dependenţa creşterilor de intensităţi între 293 şi 693 K, ΔI, de concentraţia Al pentru ZSM 5, alături de dependenţa pierderii în greutate la 693 K pentru probele respective echilibrate iniţial în aceleaşi condiţii, în atmosfera laboratorului; dependenţele sunt foarte asemănătoare, ceea ce sugerează că moleculele de apă sorbite în canalele structurii zeolitice sunt răspunzătoare pentru modificările intensităţilor maximelor de difracţie. Proporţionalitatea dintre pierderea în greutate şi creşterea în intensitate (fig.4 b) vine în sprijinul acestei ipoteze. Şi în mordenit există o dependenţă similară între concentraţia Al, cantitatea de apă sorbită şi respectiv intensităţile maximelor de difracţie. Dacă apa sorbită în canale ar forma o fază separată, în cazul zeoliţilor echilibraţi în atmosferă de vapori de apă am avea un amestec de 2 faze, una cristalină (reţeaua zeolitică) şi una amorfă (apa din canale). Intrucât volumul canalelor este de ≈ 1/3 (şi deci cel al apei sorbite poate fi de maxim 1/3) din volumul cristalelor, intensitatea maximelor de difracţie ar trebui să se reducă cu

Tabelul 2

DEPENDENŢA DE TEMPERATURĂ A SEMILĂŢIMILOR MAXIMELOR DE DIFRACŢIE

	Mordenit				Silicalit		αSiO_2
hKl, 2θ° / Temperatura, K	110	020	200	202	101	133	101
	6,5	8,6	9,7	25,6	7,9	24,4	26,6
293	0,412	0,410	0,398	0,395	0,219*	-	0,220
393	0,410	0,405	0,385	0,400	0,208	0,220	0,195
493	0,410	0,411	0,390	0,392	0,202	0,221	0,198
593	0,417	0,395	0,395	0,390	0,205	0,216	0,190
693	0,405	0,387	0,396	0,400	0,212	0,208	0,195
793	0,400	0,388	0,391	0,395	0,210	0,210	0,205
293 RĂCIRE	0,409	0,405	0,405	0,394	0,217*	-*	0,209

* Structură monoclinică. La celelalte temperaturi - structură ortorombică

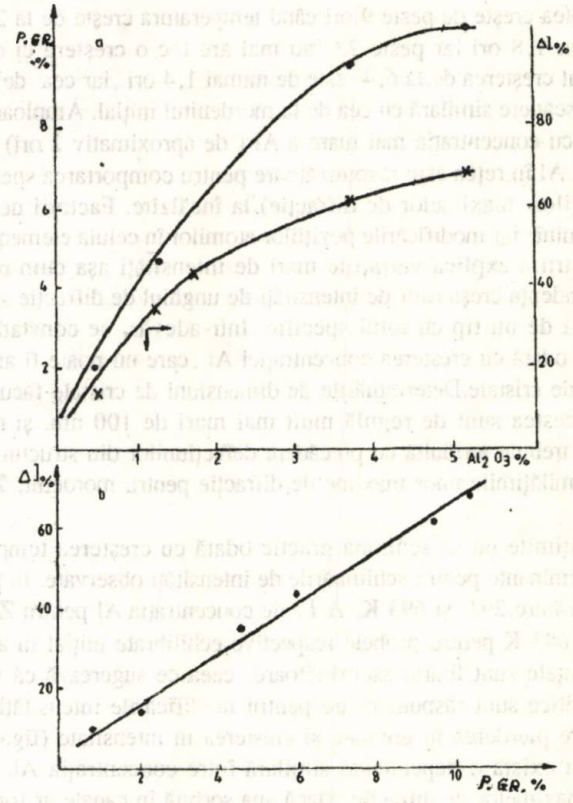


Fig.4. Dependenţa creşterilor de intensitate şi a pierderilor în greutate între 293 şi 693 K de concentraţia aluminiului în carcasa zeolitică (a) şi dependenţa creşterilor de intensitate de pierderea la calcinare (b) pentru ZSM 5 - maximul 101

cel mult 1/3 şi scăderea relativă ar trebui să fie aproximativ aceeaşi indiferent de unghiul de difracţie. Aşa cum s-a văzut ,rezultatele experimentale sunt în total dezacord cu această ipoteză. Trebuie deci presupus că, cel puţin parţial, apa sorbită în canale se încadrează în structura cristalină a zeoliţilor formând o singură fază.

In tabelul 3 sunt date intensităţile relative obţinute experimental pe probe de mordenit echilibrate în atmosfera camerei (umiditate 65%), la temperatura de 288 K şi respectiv 793K. Se constată că intensităţile obţinute la 793 K (când apa din canale a fost îndepărtată) sunt mult mai apropiate de cele calculate pentru mordenit fără a lua în considerare apa din canale [9], în timp ce intensităţile obţinute la 288K sunt net diferite mai ales pentru mordenitul iniţial cu conţinut ridicat de Al (şi deci şi de apă). In cazul mordenitului dealuminizat, (cu conţinut redus de Al şi deci şi de apă) diferenţele dintre intensităţile obţinute la 793K şi cele obţinute la 288 K sunt mici şi concordanţa cu intensităţile calculate este bună în ambele cazuri. Se confirmă deci presupunerea că, cel puţin parţial, apa din canale se încadrează în structura cristalină a mordenitului formând o singura fază. Dar nu numai apa sorbită în canalele zeoliţilor determină modificarea intensităţilor ci şi moleculele organice folosite la sinteză, precum şi alte molecule organice şi anorganice sorbite în canale (benzen, parafină, amoniac etc.) In tabelul 4 sunt date intensităţile cele mai semnificative din acest punct de vedere pentru silicalit necalcinat (cu TPA) şi calcinat (fără TPA), precum şi pentru silicalit cu benzen şi parafină. Se constată că intensităţile obţinute în cazul silicalitului calcinat sunt foarte apropiate de cele calculate fără luarea în considerare a moleculelor din canale [10] în timp ce intensităţile obţinute pentru silicalitul necalcinat concordă cu cele calculate pentru ZSM 5 cu molecule TPA în canale [11]. Se confirmă deci şi în aceste cazuri ipoteza că moleculele din canalele zeoliţilor respectivi se încadrează, cel puţin parţial, în structura cristalină a acestora formând o singură fază. Mai mult, intensităţile măsurate pe silicalit cu TPA în canale au permis să se determine conformaţia moleculelor respective de TPA care, aşa cum era de aşteptat, având în vedere geometria rigidă a canalelor, diferă de conformaţia pe care aceste molecule o au în mod obişnuit în cristalele de TPA Br [11]. Există deci posibilitatea de a studia prin difracţie X poziţia şi conformaţia moleculelor sorbite în canale şi deci de a obţine informaţii utile pentru înţelegerea esenţei cristalochimice a fenomenelor de sorbţie şi cataliză pe zeoliţi . Pentru înţelegerea dependenţei creşterilor de intensităţi , Δ I, de unghiul de difracţie, 2θ, (ilustrată în fig.3) merită subliniate două aspecte caracteristice ale încadrării moleculelor din canale în structura zeolitică. Prezenţa moleculelor în canalele ZSM 5 duce nu numai la scăderea intensităţii maximelor de difracţie ci şi la scăderea drastică a intensităţilor maximelor RMN ^{29}Si cu creşterea concomitentă a semilăţimii acestora şi a fondului [12 -13]. Având în vedere corelaţia dintre distanţele Si-O şi unghiurile Si-O-Si pe de o parte şi deplăsările chimice din spectrele RMN pe de altă parte [14-15] se impune concluzia că există o interacţie între moleculele TPA şi carcasa zeolitică şi că această interacţie duce la deplasarea unor atomi de Si (şi probabil şi de O) din poziţiile corespunzătoare nodurilor reţelei cristaline, deplasare suficient de mare pentru a reduce sau chiar a anula complet contribuţia atomilor respectivi la factorul de structură şi deci la intensitatea maximelor de difracţie. Fenomenul are analogii cu efectul temperaturii inclusiv prin faptul că semilăţimile maximelor de difracţie rămân practic aceleaşi în timp ce intensităţile se modifică odată cu creşterea temperaturii. Pe de altă parte, factorul de temperatură pentru atomii de carbon ai moleculelor din canale este de regulă mult mai mare(cu aproximativ un ordin de mărime) decât pentru ionii din carcasa zeolitică întrucât dimensiunile canalelor nu se pot adapta dimensiunilor moleculelor [11]. Aşadar încadrarea moleculelor din canale în structurile zeolitice duce la formarea unor structuri specifice, cu grad ridicat de dezordine, ceea ce determină scăderea intensităţilor maximelor de difracţie şi a maximelor RMN ^{29}Si . Pe măsură ce temperatura creşte şi moleculele din canale sunt îndepărtate este eliminată şi dezordinea respectivă. Amploarea dezordinii depinde de dimensiunile şi forma moleculelor din canale precum şi de tăria interacţiunilor cu carcasa zeolitică. Fenomenul este reversibil dacă răcirea se face în atmosferă de vapori ai moleculelor respective şi dacă viteza de răcire este suficient de mică pentru a permite moleculelor să difuzeze în canale şi să se acomodeze în structura zeolitică.

Răcirea bruscă face ca echilibrul să se restabilească foarte lent. Astfel, la probele de ZSM 5 forma H echilibrate iniţial la temperatura camerei şi apoi încălzite la 793 K intensităţile au revenit la valorile iniţiale concomitent cu răcirea dacă viteza de răcire a fost de aproximativ

2 grd./min în timp ce la o viteză de răcire de aproximativ 500 grd./min revenirea intensităţilor la valorile iniţiale nu a fost completă nici după 100 ore. Indepărtarea dezordinii din mordeniţi şi ZSM 5 prin dealuminizare şi tratamente termice adecvate duce la obţinerea de spectre RMN ^{29}Si cu maxime intense şi înguste ce pot fi corelate cu structurile determinate prin difracţie de raze X [16,17].

Tabelul 3

INTENSITĂȚILE RELATIVE ALE MAXIMELOR DE DIFRACȚIE

Temperatura, K	hKI	110	020	200	111	310	330	150	202	350	511	402
	2θ°	6,5	8,6	9,7	13,4	15,3	19,6	22,2	25,6	26,2	27,6	30,9
288	Mordenit- Na^+	29,2	20,8	100,0	54,8	20,8	29 ,8	47,6	75,6	35,1	41,1	18,2
288	Mordenit-NH_4^+	34,9	25,6	100,0	52,3	24,4	34,9	50,0	77,9	34,9	39,5	17,4
288	Mordenit - H^+	19,0	19,0	97,6	54,0	29,4	42,1	68,3	100,0	54,0	51,6	23,8
288	Mordenit-H^+ [9]	19,3	17,4	78,8	37,4	20,6	42,4	74,6	100,0	52,4	26,0	19,4
288	Mordenit-Na^+ [9]	40,0	11,8	69,6	36,9	16,3	32,5	66,9	100,0	60,3	28,7	26,9
288	Mordenit-Na^+ [9] calc.	100,0	12,0	61,1	49,3	3,8	16,0	19,2	24,9	19,7	17,5	4,4
288	Mordenit-H^+[9] calc.	86,1	26,4	100	65,8	9,8	27,7	31,3	38,5	21,5	23,9	4,2
288	Mordenit-dealum.	62,0	35,8	100	38,7	13,1	24,1	34,3	46,7	25,5	21,9	11,7
793	Mordenit-dealum.	68,4	33,6	100	39,3	13,1	20,8	25,6	35,3	18,8	16,5	9,1
793	Mordenit-H^+	71,7	32,1	100	36,4	12,0	19,0	23,9	31,5	19,0	15,2	7,9
793	Mordenit-NH_4^+	71,6	33,5	100	37,6	12,2	18,3	22,8	31,5	14,7	15,2	7,9
793	Mordenit-Na^+	72,8	28,3	100	38,3	11,1	16,1	22,2	33,3	15,0	15,6	8,3

Tabelul 4

INTENSITĂŢI RELATIVE MĂSURATE ŞI CALCULATE

hKl / 2θ° / Proba	101	020	501
	7,9	8,8	23,1
Silicalit necalcinat (cu TPA)	40	29	100
Silicalit calcinat - forma H (fără TPA)	100	68	53
Silicalit H + benzen (10,1%)	64	45	100
Silicalit H + parafină (11,2%)	91	68	100
Silicalit H - date calculate [10]	100	62	47
ZSM-5 necalcinat (cu TPA) - date calculate[11]	75	41	100

Studiile efectuate prin desorbţie la temperaturi programate [18] arată că tăria interacţiunii dintre moleculele de amoniac din canale şi carcasa zeolitică este foarte variată: de la sorbţia "fizică" la "chemosorbţie". Căldura degajată la sorbţia de amoniac în mordenit variază de la aproximativ 150 KJ/mol pentru o moleculă sorbită per celulă elementară până la aproximativ 50KJ/mol la 15 molecule per celulă elementară. Sorbţia de apă în ZSM 5 duce la apariţia unei benzi de adsorbţie în infraroşu cu o lărgime neobişnuit de mare corespunzătoare unor distanţe OH...O de la 2,4 la 3,5Å [20,21]. Creşterea puternică a intensităţilor maximelor de difracţie de raze X de la unghiuri mici are loc la temperaturi de 300 - 450K adică în domeniul în care are loc desorbţia moleculelor slab legate (peste 50% din totalul moleculelor sorbite.)

Aceste molecule au mobilitate mare şi deci un grad scăzut de localizare în structura zeolitică. Aceasta explică de ce moleculele de apă din mordenit nu au putut fi localizate în structura cristalină [22].

Participarea lor la structură trebuie legată în primul rând de dezordinea specifică pe care o provoacă în structura carcasei zeolitice şi care determină scăderea intensităţilor maximelor de difracţie, dar care nu este luată în consideraţie la calculul intensităţilor datorită lipsei unui model adecvat pentru acest tip de dezordine.

Concluzii

Difracţia de raze X la temperaturi înalte s-a dovedit eficientă în relevarea unor aspecte deosebit de importante pentru înţelegerea proprietăţilor zeoliţilor.

La temperaturi ridicate zeoliţii de tip pentasil şi mordenit nu se dilată ci se contractă.

Moleculele din canalele acestor zeoliţi interacţionează cu carcasa zeolitică tinzând să formeze o fază cristalină unică.

Structurile mixte astfel formate prezintă un tip special de dezordine determinată pe de o parte de interacţiunea dintre molecule şi carcasă, iar pe de altă parte de libertatea relativă de mişcare a moleculelor.

Cele două laturi ale fenomenului, respectiv încadrarea în structură şi dezordinea creată în structură sunt interdependente şi specifice pentru fiecare caz particular putând să predomine una sau alta în funcţie de caracteristicile carcasei zeolitice şi ale moleculelor din canale.

Bibliografie

1. HAY, D.G. şi JAGER ,H., J.Chem.Soc., Chem.Comm.;1984, p.1433.
2. HAY, D.G., JAGER, H. şi WEST, G.W., J. Phys.Chem, .;**89**, 1985, p.1070.
3. POLLACK, S.S., ADKINS, J.W., WETZEL, E.L. şi NEWBURY, D., Zeolites, **4**, 1984, p.181.
4. ARAYA, A. şi LOWE, B.M.; Zeolites;**6**, 1986, p.111.
5. DEBRAS, G., GOURGUE, A., NAGY, J.B. şi DE CLIPPELEIR, G., Zeolites;**5**, 1985, p.369
6. WU, E.L., LOWTON, S.L., OLSON, D.H., ROHRMAN, A.C. jr. şi KOKOTAILE, G.T., J.Phys. Chem; **83**, 1979, p.2777
7. MISHIN, I.V., ASHAVSKAJA, G.A. şi VOROBEVA, I.G., Izv.Akad.Nauk, URSS, Ser.Khim.;**8**, 1983, p.1720
8. ITABASHI, K., FUKUSHIMA, T. şi IGAWA, K., Zeolites; **6**, 1986, p.30
9. SHERMAN, J.D., şi BENNETT, J.M., Advances in Chemistry Series; **121**, 1973, p.52
10. FLANIGEN, E.M., BENNETT, J.M., GROSE, R.W., CADREN, J.P., PATTON R.L. şi KIRCHNER, R.M., Nature, **271**, 1978, p.512
11. KHAO, K.J., LIN, J.C., WANG, Y. şi LEE, G.H., Zeolites; **6**, 1986, p.35
12. DEBRAS, G., GOURGUE, A., NAGY, J.B. şi DE CLIPPELEIR, G.; Zeolites, **6**, 1986, p.161
13. BOXHOORN, G., KERTBEEK, A.G.T.G., HAYS, G.R. şi ALMA, N.C.M.; Zeolites, **4**, 1984, p.15.
14. JARMAN, R.H, J.Chem.Soc. Chem.Comm., 1983, p.512
15. RAMDAS, S. şi KLINOWSKI, J. Nature, **308**, 1984, p.521
16. HAYS, G.R., VAN. ERP, W.A., ALMA N.C.M., COMPERUS P.A., HUIS, R., şi WILSON A.E., Zeolites ,**4**, 1984, p.377.
17. DOBRAS, G., GOURGUE, A., NAGY, J.B., şi DE CLIPPELEIR G., Zeolites, 6, 1986, p.241
18. LOK, B.M., MARCUS, B.K., şi ANGELL, C.L., Zeolites, **6**, 1986, p.185
19. HWOSCEV, S.S. şi ZVEREV, A.V., Izv.Akad.Nauk, URSS, 10, 1986, p.2187.
20. BRUNNER, G.O., Zeolites, **7**, 1987, p.9
21. HILL, S.G. şi SEDDON; Zeolites, **5**, 1985, p.173
22. MEIER, W.M., KRISTALL, Z., **115**, 1961, p.439

Intrat în redacţie : 16 I 1991

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A 2-HIDROXIETILTEREFTALAŢILOR METALELOR ALCALINE

Brevet RO nr. 104 206

Int. Cl.[5]: C 07 C 69/82

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a 2-hidroxietiltereftalaţilor metalelor alcaline. Procedeul constă în hidroliza alcalină a di-(2-hidroxietil)-tereftalatului, dizolvat parţial în etanol 95% sau în etanol şi soluţie mumă cu conţinut de etanol, etilenglicol şi apă reciclată de la o operaţie la alta. Hidroliza se efectuează cu soluţii apoase sau apos-alcoolice de hidroxizi alcalini, cu concentraţie de 25%, în raport molar de 1:1. Aceste soluţii se introduc treptat, sub agitare, la temperatura de fierbere a amestecului de reacţie, timp de 18 min, cu menţinerea pH-ului între 8 şi 9, iar la sfârşit pH-ul scade la 7,5 în urma consumării complete a hidroxidului alcalin prezent. Urmează apoi răcire, filtrare, spălare cu etanol, uscare, măcinare, sortare.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- permite obţinerea unor produşi care se utilizează ca antistatizanţi interni pentru poli(etilentereftalat).

IOAN GALASIU
RODICA GALASIU

Studii privind depunerea electrolitică de cupru, nichel şi staniu pe mase ceramice semiconductoare pe bază de SnO_2

C.Z.: 541.13/ 546.814

The proper conditions for electrodeposition from aqueous solutions of a compact and adherent layer of Cu, Ni, Sn on a SnO_2 ceramic base support have been established. The current efficiency for all these three metals electrodeposition, function on current density and temperature, have been determined. A good electric contact has been obtained this way between the metals and ceramic support.

This SnO_2 based ceramic can be used as anode for electrochemical processes in aqueous solutions and molten salts.

Realizarea unui contact electric bun între o masă ceramică semiconductoare şi un metal este de mare importanţă practică având în vedere faptul că, după cum se ştie din literatura de specialitate, se fac cercetări pentru înlocuirea electrozilor consumabili cu electrozi inerţi în industria electrochimică. Unul din procedeele de metalizare ale unor materiale diverse (materiale plastice, ceramice, etc) este procedeul chimic. Acesta este însă destul de laborios şi scump deoarece necesită utilizarea clorurii de paladiu pentru activarea suprafeţelor respective.

În această lucrare se prezintă un procedeu electrochimic de depunere a unor metale pe un material ceramic semiconductor.

Partea experimentală

Masele ceramice utilizate pentru depuneri sunt preparate pe bază de SnO_2, dopate cu diverşi dopanţi cum sunt : Sb_2O_3; CuO; Cu_2O; ZnO; MnO_2; Fe_2O_3; Cr_2O_3; V_2O_5 etc. şi sintetizate la 1200-1300^{0}C. Se obţin în felul acesta semiconductori cu o conductibilitate electrică destul de bună [1] care pot fi folosiţi drept anozi inerţi în multe procese electrochimice atât în soluţii apoase cât şi în săruri topite [2-5]. Metalele pe care le-am depus electrochimic pe aceste mase ceramice sunt cuprul, nichelul şi staniul. Instalaţia experimentală folosită este dată în figura 1. Depunerile au fost făcute pe pastile ceramice cu diametrul de 8 mm şi înălţimea de 3-4 mm. Pastila a fost prinsă într-un tub de material plastic în aşa fel încât să nu fie udată de către electrolit decât una din feţe. În felul acesta se poate controla foarte bine suprafaţa de depunere şi densitatea de curent. Anodul din metalul de depus este format dintr-o placă plasată pe partea de jos a electrolizorului astfel încât liniile de forţă anod-catod sunt paralele şi depunerea uniformă. S-a constatat că pe suprafeţele lucioase, aşa cum rezultă din presare şi sinterizare depunerile nu sunt aderente, stratul

Dr.chim. IOAN GALASIU şi chim. RODICA GALASIU. Academia Română. Institutul de Chimie Fizică.

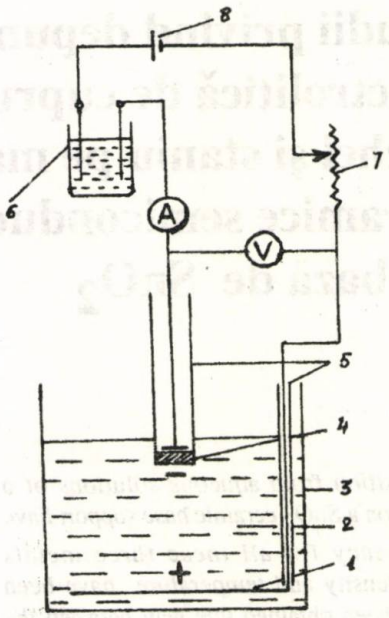


Fig.1.Instalaţia experimentală pentru depuneri metalice pe pastile ceramice de SnO_2 sinterizat.

1 -anod din metalul care se depune; *2* -soluţie electrolit; *3* -vas sticlă; *4* -pastilă de SnO_2 sinterizat (catod) ; *5* -tub material plastic; *6* -coulombmetru cu cupru; *7* -reostat cu cursor; *8* -sursă de curent continuu.

metalic depus putând fi îndepărtat uşor la orice solicitare mecanică. Dacă însă suprafaţa pastilei se asperizează prin sablare cu un jet de material abraziv, atunci depunerea obţinută devine aderentă. După sablare este necesar ca materialul ceramic să fie degresat într-un solvent organic. Controlul aderenţei stratului metalic depus se face (conform STAS 7293-65) în felul următor: pastila pe care s-a depus metalul se încălzeşte la 250-300^{0}C şi apoi se răceşte brusc prin cufundare în apă rece. Dacă stratul metalic nu se exfoliază înseamnă că depunerea este aderentă. Pe suprafeţele sablate şi degresate se obţin depuneri aderente. Nu s-a urmărit să se obţină depuneri lucioase, astfel încât nu s-au folosit agenţi de luciu.

Pentru cuprare s-a folosit următoarea soluţie :

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 175 g/l

H_2SO_4 cu d = 1,98 g.cm^3 - 50 g/l

alcool etilic - 50 g/l

Rolul acidului sulfuric din electrolit constă în micşorarea rezistenţei chimice a electrolitului, în evitarea hidrolizei $CuSO_4$ care este însoţită de formarea unui precipitat afânat de protoxid de cupru şi în favorizarea obţinerii unei structuri fine a stratului depus.

Aşa cum se vede în figura 1 în instalaţia experimentală a fost montat şi un coulombmetru cu cupru pentru a măsura în toate cazurile şi randamentul depunerii metalului pe pastila ceramică.

Pentru nichelare s-a folosit următoarea soluţie :

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 250 g/l

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 150 g/l

H_3BO_3 - 50 g/l

Acidul boric se foloseşte ca o substanţă tampon care împiedică obţinerea unor depozite casante, poroase. De asemenea are un efect de nivelare a stratului depus. Concentraţia acidului boric nu cunoaşte vreo limitare critică.

Electrolitul folosit pentru stanare a avut compoziţia :

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ - 45 g/l

NaF - 50 g/l

NaCl - 6 g/l

HCl - 1 g/l

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 se dau rezultatele experimentale obţinute pentru depunerea cuprului. Din tabel se observă că în anumite limite de densităţi de curent, randamentele de curent sunt destul de mari, peste 97%. Odată cu mărirea densităţii de curent depozitul de cupru devine mai închis la culoare (se obţine un depozit "ars"), iar de la o anumită densitate de curent, cuprul se depune sub formă de pulbere. Limita de densitate de curent la care depozitul este purverulent creşte cu creşterea temperaturii. Această limită scade dacă electrolitul este vechi şi expus la aer.

În tabelul 2 se dau rezultatele experimentale obţinute pentru depunerea nichelului. Aşa cum se ştie din literatura de specialitate, în soluţiile apoase descărcarea ionilor metalici are loc deseori în paralel cu descărcarea ionilor H_3O^+ soldată cu micşorarea randamentului de curent al procesului :

$$M^{z+} + ze^- = M$$

Practic, trebuiesc găsite condiţii care să reducă randamentul de descărcare a ionilor de hidroniu şi să mărească randamentul de descărcare a ionilor M^{z+}. Pentru majoritatea metalelor (cu excepţia cuprului) descărcarea hidrogenului porneşte de la potenţiale pozitive şi este greu de evitat în cursul depunerii ionilor

Tabelul 1

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE CURENT CU TEMPERATURA ŞI DENSITATEA DE CURENT LA DEPUNEREA CUPRULUI

Temperatura, ^0C	Densitatea de curent, A/dm^2	η, %	Observaţii
20	2,3	98,5	
20	4,6	97.7	
20	6,3	82,8	depozit "ars"
20	8,4	-	depozit pulverulent
65	8,4	97,0	
65	12,5	-	depozit pulverulent

Tabelul 2

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE CURENT CU TEMPERATURA ŞI DENSITATEA DE CURENT LA DEPUNEREA NICHELULUI

Temperatura, ^0C	Densitatea de curent, A/dm^2	η, %	Observaţii
20	1,9	98,6	
20	4,2	97,8	
20	6,2	98,9	
20	8,5	97,8	depozit aspru
20	10,4	98,0	depozit foarte aspru
20	12,3	97,3	depozit "ars"
20	14,2	97,3	depozit foarte ars şi aspru
20	16,1	92,6	depozit ars şi poros
20	18,9	92,3	se degajă gaze
70	10,4	96,7	depozit aspru
70	12,3	97,3	depozit ars şi poros
70	18,9	84,7	se degajă gaze

metalici.Dacă însă supratensiunea de depunere a hidrogenului este mare, se pot depune ionii metalici într-un anumit domeniu de potenţial fără codepunerea hidrogenului, cum este cazul depunerii nichelului şi staniului [6-8].

Pe lângă scăderea randamentului de curent, codepunerea hidrogenului mai provoacă şi alte neajunsuri, cum este fragilizarea unor metale.

Rezultatele din tabelul 2, indică obţinerea unor depozite de nichel de bună calitate şi cu randamente de curent bune η = 98% până la densităţi de curent de 8-9A/dm^2. La densităţi de curent mai mari începe depunerea hidrogenului, iar depozitul devine pulverulent şi neaderent

În cazul depunerii staniului s-a obţinut un strat aderent şi compact, mai dificil decât în cazul nichelului, doar la densităţi de curent de până la 1 A/dm^2 la temperatura de 25^{0}C iar randamentul de curent a fost de 95 %.

În concluzie, în condiţiile descrise se pot obţine depuneri aderente de cupru nichel şi staniu pe mase ceramice pe bază de SnO_2, contactul electric între cele două materiale fiind deosebit de bun.

Bibliografie

1. GALASIU, I., GALASIU R., LINGVAY, I. şi POPA, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, 1993
2. LINGVAY, I., GALASIU R., şi GALASIU I., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p. 577
3. LINGVAY, I., GALASIU R. şi GALASIU I., Rev.Chim. (Bucureşti), **44**, nr.3, 1993, p. 254
4. LINGVAY I., GALASIU R. şi GALASIU I., Rev. Roumaine Chim., 36, 1991, p.1005
5. GALASIU I., şi GALASIU R., Rev. Roumaine Chim., 38, 1993
6. ATANASIU, I.A. şi FACSKO, G., Electrochimie. Principii teoretice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958.
7. ONICIU, L. şi GRÜNWALD, E., Galvanotehnica, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980
8. ONICIU L., Chimie fizică. Electrochimie., Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.

Intrat în redacţie · 25 I 1991

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA PARA - CUMILFENOLULUI

Brevet RO nr. 105 323

Int.CL.^{5} : C07C 39/06

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a p-cumilfenolului.

Reziduurile rezultate la fabricarea fenolului şi acetonei prin procedeul cumen, se supun distilării sub vid. Se obţine un concentrat de para-cumilfenol care se purifică prin recristalizare în solvent selectiv.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj :

- valorifică superior reziduurile de la fabricarea fenolului şi acetonei.

MARIA NEGOIU
LIDIA PARUTA

Combinaţii complexe ale Pd (II) cu derivaţi ai tiosemicarbazidei

C.Z. : 547.259.8/547.497.1

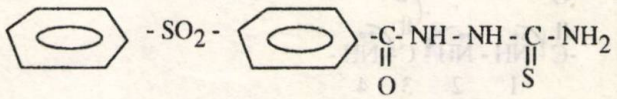
This paper presents new complex Pd (II) combinations with some thiosemicarbazide derivatives.
The products thus obtained are of the PdL2 type. The proposed structure is based upon the chemical analysis, molecular mass determinations, conductivity determinations as well as IR and WV-VIS spectra analyses.

În ultimii ani, printre liganzii folosiţi în reacţiile de complexare cu diferiţi ioni metalici sunt utilizaţi, din ce în ce mai mult, derivaţi ai tiosemicarbazidei. Interesul pentru sinteza acestui tip de compuşi a fost stimulat de importanţa lor atât teoretică , cât şi practică.

Literatura de specialitate este bogată în date privind proprietăţile antimicrobiene ale acestor compuşi. Astfel N.P.Buu-Hoi şi colaboratorii [1] făcând un studiu amănunţit asupra acil-tiosemicarbazidelor cu acţiune antituberculoasă ajung la concluzia că această proprietate este o consecinţă a posibilităţii acestor compuşi de a fixa prin complexare o serie de ioni metalici, componenţi ai unor enzime, blocând astfel rolul lor în metabolismul bacilului Koch.

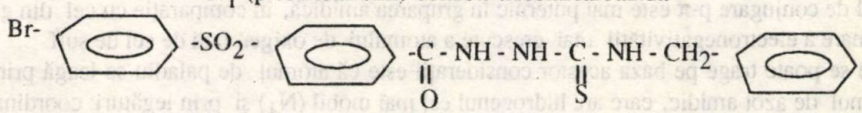
Faptul că proprietăţile antimicrobiene sunt în strânsă legătură cu capacitatea de complexare a fost semnalat şi de alţi autori [2-5]. Ulterior au fost elaborate studii privind utilizarea unor derivaţi ai tiosemicarbazidei în chimia analitică la dozarea unor metale [6,7].

Pornind de la aceste considerente în această lucrare s-a urmărit obţinerea unor combinaţii complexe ale Pd (II) cu următorii liganzi:



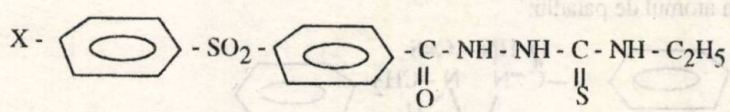
(L_1)

N_1-(p-fenilsulfonil)-benzoil-tiosemicarbazidă



(L_2)

N_1 - [p-(p' -bromfenilsulfonil) -benzoil]-N_4 -benzil-tiosemicarbazidă



(L_3)

N_1 - [p-(p' -brom(clor)fenilsulfonil)-benzoil] -N_4 -etil-tiosemicarbazidă

X = Cl, Br

Dr. chim. MARIA NEGOIU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.
Dr chim. LIDIA PARUTA. Academia Română. Institutul de Chimie Fizică

Rezultate şi discuţii

Combinaţiile complexe ale Pd (II) cu liganzii L_1, L_2, L_3 derivând de la tiosemicarbazidă sunt prezentate în tabelul 1 împreună cu analiza elementară cantitativă de carbon şi hidrogen.

Aceste date indică raportul de combinare 2:1, deşi în sinteză s-a pornit de la diverse rapoarte molare. Acest raport este susţinut atât de determinările de masă moleculară, cât şi de măsurătorile de conductivitate electrică.

Valorile obţinute pentru măsurătorile de conductivitate electrică confirmă faptul că toţi compuşii sintetici sunt neelectroliţi [9]. Rezultatele respective sunt conţinute în tabelul 2.

În scopul stabilirii structurii combinaţiilor respective au fost înregistrate spectrele în UV-VIS, precum şi cele în IR.

Analiza spectrelor în IR ale combinaţiilor complexe în comparaţie cu cele ale liganzilor arată o serie de modificări vizibile.

Astfel se observă existenţa benzii de la 3300 cm^{-1}, ceea ce dovedeşte că hidrogenul de la gruparea -C(=S)-N(H)-N- nu participă la formarea nici unei legături cu ionul metalic.

Lipsa benzii de la 3200 cm^{-1} indică faptul că protonul de la gruparea -C(=O)-N(H)-N- nu se regăseşte în complex. Datorită acestor modificări şi prima bandă amidică este deplasată de la 1640 cm^{-1} la 1678 cm^{-1}.

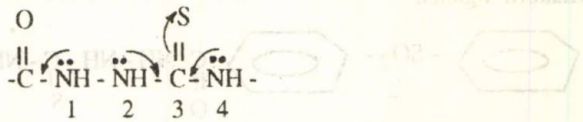
Cea de-a treia bandă amidică, banda de la 1294 cm^{-1}, care implică vibraţiile legăturilor O = C-N- şi >N - H, este scăzută în intensitate şi mai largă decât în ligandul propriu-zis.

Banda de la 717 cm^{-1}, cunoscută sub denumirea de cea de-a cincea bandă a amidelor secundare şi care este cea mai importantă în cazul complecşilor sintetizaţi de noi, lipseşte, ca urmare a înlocuirii protonului de la gruparea -C(=O)-N(H)-.

În regiunea 1200-1050 cm^{-1}, caracteristică absorbţiei grupării C=S, nu apare nici o modificare, ceea ce pledează în favoarea faptului că atomul de sulf nu a fost implicat în complexare.

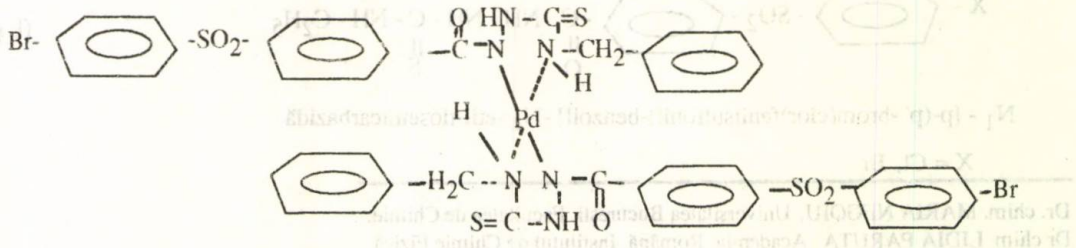
Absenţa unei benzi în regiunea 2600-2500 cm^{-1}, domeniul indicat pentru apariţia frecvenţei SH, arată că în stare solidă aceste substanţe nu există în formă tiolică.

La acelaşi rezultat ne-a condus şi studiul structurii electronice după care atomul metalic va forma legături covalente cu acel atom de ligand care conţine protonul cel mai mobil:



Dintre toţi atomii grupei tiosemicarbazidice atomul de azot amidic conţine protonul cel mai mobil, prin faptul că sistemul de conjugare p-π este mai puternic în gruparea amidică, în comparaţie cu cel din gruparea tioamidică ca urmare a electronegativităţii mai crescute a atomului de oxigen faţă de cel de sulf.

Concluzia care se poate trage pe baza acestor consideraţii este că atomul de paladiu se leagă prin câte o covalenţă de atomul de azot amidic, care are hidrogenul cel mai mobil (N_1) şi prin legături coordinative de atomul de azot tioamidic (N_4), realizându-se astfel cele două molecule de liganzi, două cicluri formate din câte cinci atoni care au comun atomul de paladiu:



Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ CANTITATIVĂ

Nr.	Compuşi	C, %		H, %		Pd, %	
		Teoretic	Exprimental	Teoretic	Experimental	Teoretic	Experimental
1	$C_{14}H_{13}S_2O_3N_3$ (L_1)	50,16	50,0	4,20	3,97	-	-
2	$C_{21}H_{18}S_2O_3N_3Br$ (L_2)	51,02	49,97	3,61	3,50	-	-
3	$C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Br$ (L_3)	44,32	43,50	3,84	3,60	-	-
4	$C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Cl$ (L'_3)	49,11	48,30	3,98	4,01	-	-
5	$Pd(L_1)_2$	43,26	43,01	3,43	3,30	13,74	13,66
6	$Pd(L_2)_2$	45,22	44,70	3,23	3,25	9,57	9,49
7	$Pd(L_3)_2$	38,76	38,10	3,20	3,10	10,78	10,65
8	$Pd(L_3')_2$	42,60	42,10	3,55	3,40	11,84	11,75

Tabelul 2

MASE MOLECULARE. CONDUCTIVITĂŢI ELECTRICE

Conductivitate Compus	Masa moleculară		Concentraţia,	Conductivitate molară,
	Teoretic	Experimental	$X.10^{-4}M$	$\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$
$Pd(C_{14}H_{13}S_2O_3N_3)_2$	776,4	759,1	1,2	3,41
$Pd(C_{12}H_{18}S_2O_3N_3Br)_2$	1114,4	1092,1	1,5	2,60
$Pd(C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Br)_2$	990,4	973,8	1,7	2,95

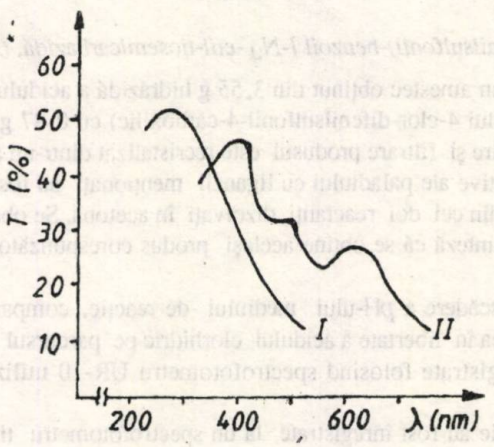


Fig. 1. Spectrele de reflexie UV-VIS a complecşilor Pd(II) cu liganzii L_1, L_2, L_3.

Din analiza spectrelor de reflexie în ultraviolet şi vizibil pentru liganzii şi complecşii obţinuţi se comstată următoarele:

În cazul liganzilor L_1, L_2, L_3 apare în spectrul electronic o singură bandă plasată între 265-270 nm care este o bandă proprie ligandului, fiind datorată tranziţiei electronilor neparticipanţi de la atomul de sulf (fig.1, curba I).

În spectrul combinaţiilor complexe ale Pd (II) cu aceşti liganzi se constată existenţa a trei benzi a căror atribuire s-a făcut pe baza datelor lui Gray şi Ballhausen [10] (fig.1, curba II):

a) banda de la 600 nm este datorată tranziţiei :

$b_{2g}(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(s^*)$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$

b) umărul de la 440 nm este atribuit tranziţiei:

$a_{1g}(s^*) \rightarrow b_{1g}(s^*)$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$

c) banda de la 400 nm este atribuită tranziţiei:

$e_g(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$

După cum se observă toate aceste trei tranziţii sunt de tip d-d fiind permise de regula spinului.

Pentru astfel de compuşi literatura de specialitate [10] pledează pentru o simetrie plan-pătrată aparţinând grupului punctual D_{4h}.

Partea experimentală

Liganzii folosiţi în sinteze au fost obţinuţi după următoarele metode:

Sinteza N_1 - (p-fenilsulfonil)-benzoil-tiosemicarbazidei ,(L_1);

Amestecul obţinut prin combinarea a 4,14 g hidrazidă a acidului dif enilsulfonil-4-carboxilic cu 1,11 g sulfacianură de amoniu în prezenţa a 15 ml HCl, a fost refluxat o jumătate de oră, după care a fost introdus în 200 ml apă. Produsul astfel obţinut s-a filtrat şi spălat cu apă.
Recristalizarea s-a făcut din amestec DMF-apă [8].

Sinteza N_1 - [p- (p'-bromfenilsulfoniul) - benzoil] - N_4 - benzil-tiosemicarbazidei, (L_2);

Se amestecă 1,78 g hidrazidă a acidului 4-brom-difenilsulfonil-4-carboxilic cu 0,75 g izotiocianat de benzil în 25 ml alcool etilic absolut. După refluxare timp de o jumătate de oră, amestecul se răceşte, se filtrează şi se spală. Se recristalizează din amestec DMF-apă.

Sinteza N_1- [p-(p'- brom (clor)fenilsulfonil)-benzoil]-N_4 -etil-tiosemicarbazidă, (L_3).

Se refluxează timp de 25 min un amestec obţinut din 3,55 g hidrazidă a acidului 4-brom-difenilsulfonil-4-carboxil (3,1 g hidrazidă a acidului 4-clor-difenilsulfonil-4-carboxilic) cu 0,87 g izotiocianat de etil în 100 ml alcool etilic absolut. După răcire şi filtrare produsul este recristalizat dintr-un amestec DMF-apă.

Combinaţiile complexe respective ale paladiului cu liganzii menţionaţi au fost obţinuţi prin amestecarea la rece a unor cantităţi variabile din cei doi reactanţi dizolvaţi în acetonă. Se observă indiferent de raportul molar al reactanţilor intraţi în sinteză că se obţine acelaşi produs corespunzător raportului de combinare ligand-metal de 2:1.

Se observă, de asemenea, o scădere a *p*H-ului mediului de reacţie, comparativ cu *p*H-urile soluţiilor iniţiale, ceea ce dovedeşte punerea în libertate a acidului clorhidric pe parcursul reacţiei.

Spectrele în IR au fost înregistrate folosind spectrofotometru UR-10 utilizând tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Spectrele electronice de reflexie au fost înregistrate la un spectrofotometru tip VSU-1, Carl Zeiss-Jena, folosind ca material de referinţă oxidul de magneziu.

Determinările de conductivitate electrică au fost efectuate cu ajutorul unui conductometru Radelkis (Hungary), constanta celulei K=0,52, folosind soluţii de dimetilforamidă 10M, la 25°C.

Din analiza spectrelor de reflexie în ultraviolet şi vizibil pentru liganzii şi complecşii obţinuţi se comstată următoarele:

În cazul liganzilor L_1, L_2, L_3 apare în spectrul electronic o singură bandă plasată între 265-270 nm care este o bandă proprie ligandului, fiind datorată tranziţiei electronilor neparticipanţi de la atomul de sulf (fig.1, curba I).

În spectrul combinaţiilor complexe ale Pd (II) cu aceşti liganzi se constată existenţa a trei benzi a căror atribuire s-a făcut pe baza datelor lui Gray şi Ballhausen [10] (fig.1, curba II):

a) banda de la 600 nm este datorată tranziţiei :

$b_{2g}(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(s^*)$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$

b) umărul de la 440 nm este atribuit tranziţiei:

$a_{1g}(s^*) \rightarrow b_{1g}(s^*)$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$

c) banda de la 400 nm este atribuită tranziţiei:

$e_g(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)$; $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$

După cum se observă toate aceste trei tranziţii sunt de tip d-d fiind permise de regula spinului.

Pentru astfel de compuşi literatura de specialitate [10] pledează pentru o simetrie plan-pătrată aparţinând grupului punctual D_{4h}.

Partea experimentală

Liganzii folosiţi în sinteze au fost obţinuţi după următoarele metode:

Sinteza N_1 - (p-fenilsulfonil)-benzoil-tiosemicarbazidei ,(L_1);

Amestecul obţinut prin combinarea a 4,14 g hidrazidă a acidului dif enilsulfonil-4-carboxilic cu 1,11 g sulfacianură de amoniu în prezenţa a 15 ml HCl, a fost refluxat o jumătate de oră, după care a fost introdus în 200 ml apă. Produsul astfel obţinut s-a filtrat şi spălat cu apă.
Recristalizarea s-a făcut din amestec DMF-apă [8].

Sinteza N_1 - [p- (p'-bromfenilsulfoniul) - benzoil] - N_4 - benzil-tiosemicarbazidei, (L_2);

Se amestecă 1,78 g hidrazidă a acidului 4-brom-difenilsulfonil-4-carboxilic cu 0,75 g izotiocianat de benzil în 25 ml alcool etilic absolut. După refluxare timp de o jumătate de oră, amestecul se răceşte, se filtrează şi se spală. Se recristalizează din amestec DMF-apă.

Sinteza N_1- [p-(p'- brom (clor)fenilsulfonil)-benzoil]-N_4 -etil-tiosemicarbazidă, (L_3).

Se refluxează timp de 25 min un amestec obţinut din 3,55 g hidrazidă a acidului 4-brom-difenilsulfonil-4-carboxil (3,1 g hidrazidă a acidului 4-clor-difenilsulfonil-4-carboxilic) cu 0,87 g izotiocianat de etil în 100 ml alcool etilic absolut. După răcire şi filtrare produsul este recristalizat dintr-un amestec DMF-apă.

Combinaţiile complexe respective ale paladiului cu liganzii menţionaţi au fost obţinuţi prin amestecarea la rece a unor cantităţi variabile din cei doi reactanţi dizolvaţi în acetonă. Se observă indiferent de raportul molar al reactanţilor intraţi în sinteză că se obţine acelaşi produs corespunzător raportului de combinare ligand-metal de 2:1.

Se observă, de asemenea, o scădere a *p*H-ului mediului de reacţie, comparativ cu *p*H-urile soluţiilor iniţiale, ceea ce dovedeşte punerea în libertate a acidului clorhidric pe parcursul reacţiei.

Spectrele în IR au fost înregistrate folosind spectrofotometru UR-10 utilizând tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Spectrele electronice de reflexie au fost înregistrate la un spectrofotometru tip VSU-1, Carl Zeiss-Jena, folosind ca material de referinţă oxidul de magneziu.

Determinările de conductivitate electrică au fost efectuate cu ajutorul unui conductometru Radelkis (Hungary), constanta celulei K=0,52, folosind soluţii de dimetilforamidă 10M, la 25°C.

Fixarea caracterului de electrolit s-a bazat pe indicaţiile publicate referitoare la metodele de determinare a electrolitului în soluţie de DMF.

Valorile greutăţilor moleculare ale complecşilor sintetizaţi au fost determinate crioscopic prin metoda Rast utilizând camforul ca solvent.

Concluzii

Acest studiu duce la concluzia că, combinaţiile complexe ale Pd (II) cu liganzii L_1, L_2, L_3, derivaţi de la tiosemicarbazidă, sunt de tipul general PdL_2.

Analiza chimică elementară şi determinările de masă moleculară arată raportul de combinare Pd (II): ligand = 1:2.

Determinările de conductivitate electrică pledează pentru formarea unor combinaţii complexe de tip neelectrolit.

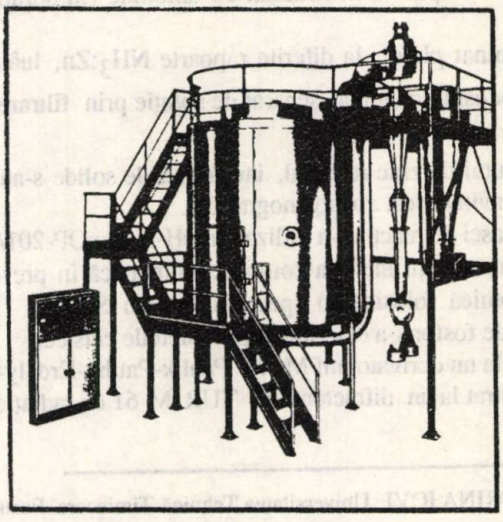
Studiul spectrelor IR duce la concluzia că liganzii menţionaţi coordinează prin atomii de azot 1 şi 4 din gruparea tiosemicarbazidică.

Spectrele UV-VIS arată un aranjament plan-pătrat având simetria D_{4h}.

Bibliografie

1. BUU-HOI, N.P., XUONG, N.D. şi NAM, N.H., Compt.Rend., 238, 1954, p.295
2. BUU-HOI, N.P. şi XUONG, N.D., Bull.Soc.Chem.France, 7, 1956, p.2160
3. DICK, I., Farmacia, nr.8, p.557
4. BUDEANU, C.H., TOMA, A. şi BUDEANU, E., Stud. şi cercet.Chimie, Fil.Iaşi III, nr.2, 1957, p.313
5. GHEORGHIU, C.V., TOMA, A., BUDEANU, C.H. şi BUDEANU, E., Stud. şi cercet. Chimie, Fil, Iaşi V, nr.1-2, 1956, p.47
6. TEODORESCU, N., DEMETRESCU ,C. şi CHIRIŢĂ, C., Rev.Chim., (Bucureşti), **24**, nr.7, 1973, p.560
7. CRĂCIUN, R. şi FLOREAN , E., Rev.Chim. (Bucureşti), **24**, nr.7, 1973, p.560
8. NEGOIU, M. şi SARAMET, I., Bul. IPB, Seria Chimie-Metalurgie, nr.1, 1981, p.73
9. GEARY, W.J., Coord.Chem.Rev., 7, 1971, p.81
10. GRAY, H.B. şi BALLHAUSEN, C.J., J.Amer.Soc, 85, 1963, p.260

Intrat în redacţie: 27 V 1991



AUREL IOVI
CORINA IOVI

Studii asupra procesului de obţinere a fosfatului de zinc-amoniu

C.Z.: 631.859.13

The research performed were meant at establishing the optimum conditions in the zinc-ammmonium phosphate production process by processing the zinc chloride solutions with diammonia phosphate and ammonia. The chemical and phase composition studies, i.e. the thermogravimetrical and thermodifferential ones show that the products thus obtained correspond to the $ZnNH_4PO_4$ zinc-ammonium phosphate.

Fosfatul de zinc-amoniu prezintă importanţă atât ca îngrăşământ primar cu microelementul zinc [1], cât şi ca fosfat tehnic [2].

La obţinerea fosfatului de zinc-amoniu trebuie avută în vedere sursa de zinc. În industria metalurgică, în procesele de zincare, rezultă soluţii reziduale concentrate în clorură de zinc, din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc-amoniu.

În lucrarea de faţă se prezintă studiile de laborator asupra procesului de obţinere a fosfatului de zinc-amoniu prin prelucrarea soluţiilor de clorură de zinc, cu fosfat diamoniacal şi amoniac.

Partea experimentală

Modul de lucru

La soluţia de clorură de zinc de o anumită concentraţie s-a adăugat fosfat diamoniacal pur în astfel de proporţie încât să se realizeze un raport molar $(NH_4)_2HPO_4$: Zn bine definit. Soluţiei obţinute i s-a determinat *p*H-ul. În continuare soluţia s-a neutralizat cu amoniac (în soluţie) sub continuă agitare, la temperatură constantă.

Masei de reacţie i s-a determinat *p*H-ul la diferite rapoarte NH_3:Zn, luându-se în considerare numai amoniacul adăugat în soluţie. Produsul precipitat, separat de soluţie prin filtrare la vid şi spălat, s-a uscat în etuvă la 50^0C.

În filtrat s-a determinat conţinutul de zinc rezidual, iar produsele solide s-au supus unui studiu complex (analiză chimică, analiză termogravimetrică, roentgenografică).

Pentru determinarea *p*H-ului masei de reacţie s-a utilizat un *p*H-metru OP-201/1 Radelkis.

Conţinutul în zinc s-a determinat prin metoda complexonometrică în prezenţă de eriocrom T şi prin spectrofotometrie de absorbţie atomică folosind un spectrofotometru SP-800.

Conţinutul în azot şi pentoxid de fosfor s-a determinat prin metode clasice.

Curbele termice s-au înregistrat la un derivatograf MOM Paulik-Paulik-Erdely-Budapesta.

Spectrele de raze X s-au înregistrat la un difractometru TUR M-61 cu radiaţie K_αCu.

Prof.dr.ing. AUREL IOVI şi ing. CORINA IOVI, Universitatea Tehnică-Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială

Rezultate şi discuţii

Studii asupra procesului de separare a zincului din soluţie.

a. *p*H-ul masei de reacţie

Separarea zincului sub formă de fosfat de zinc-amoniu din soluţiile de clorură de zinc necesită, pe lângă adaosul de fosfat diamoniacal, o neutralizare suplimentară cu amoniac.

Parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a soluţiilor de clorură de zinc fiind *p*H-ul masei de reacţie cercetările de laborator efectuate au urmărit dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul (amoniac:zinc) NH_3:Zn, raport masic.

Datele experimentale obţinute sunt prezentate în figura 1

Datorită faptului că soluţia de clorură de zinc este acidă, după adăugarea fosfatului diamoniacal, masa de reacţie prezintă un *p*H ≅ 2,5.

La adaosul amoniacului în sistem, *p*H-ul masei de reacţie variază odată cu mărirea cantităţii de amoniac introdusă, respectiv cu raportul NH_3:Zn din masa de reacţie. Există o dependenţă bine definită între *p*H-ul masei de reacţie şi raportul masic NH_3:Zn(fig.1). Până la pH ≅ 3,5 creşterea pH-ului odată cu mărirea raportul NH_3:Zn este lentă. Între *p*H≅ 3,5 şi *p*H≅8 creşterea *p*H-ului este bruscă. La *p*H mai mare ca 8 din nou creşterea este lentă. Alura curbei nu este influenţată de concentraţia în clorură de zinc a soluţiilor.

La *p*H ≧ 8 mărirea raportului NH_3:Zn determină ridicarea presiunii parţiale a amoniacului deasupra sistemului şi deci pierderi însemnate de amoniac, fără să influenţeze esenţial valoarea *p*H-ului masei de reacţie. Probabil valoarea acestuia este influenţată de sistemul tampon din soluţie ($NH_4Cl + NH_3$).

b. Gradul de separare a zincului din soluţie

Gradul de separare a zincului din soluţiile de clorură de zinc sub formă de fosfat de zinc-amoniu este influenţat de mai mulţi factori: *p*H-ul final al masei de reacţie, concentraţia soluţiei de clorură de zinc, temperatură, raportul $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$ etc:

- *p*H-ul masei de reacţie

Gradul de separare a zincului din soluţia de clorură de zinc depinde de *p*H-ul final al masei de reacţie (fig.2).

El creşte odată cu mărirea *p*H-ului până la pH≅4, rămâne practic constant la valoarea maximă între *p*H≅4 şi *p*H≅8, iar apoi se micşorează. Gradul maxim de separare a zincului din soluţie corespunde domeniului de *p*H≅ 4-8, respectiv unei variaţii restrânse a raportului NH_3:Zn(fig.1). Se poate considera că valoarea

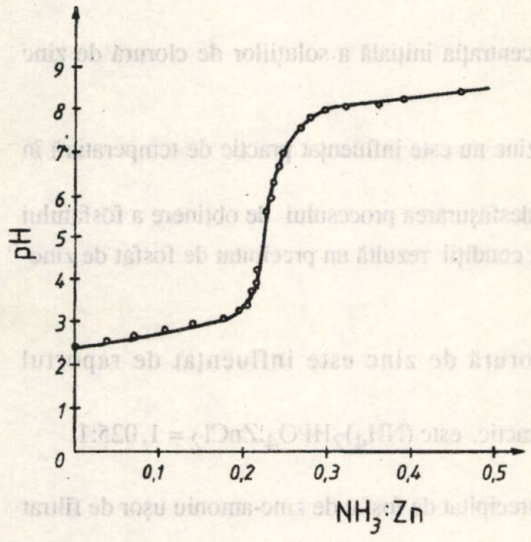


Fig.1.Dependenţa *p*H-ului masei de reacţie de raportul masic NH_3: Zn pentru o soluţie cu 510 g/l $ZnCl_2$, la raport molar$(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$ = 1: 1, la 25^0C

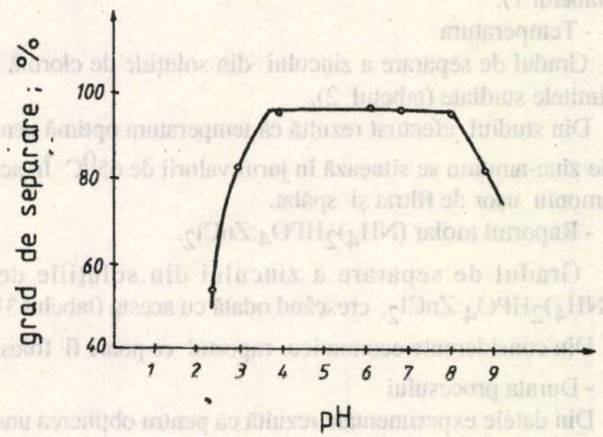


Fig.2.Dependenţa gradului de separare a zincului din soluţia de clorură de zinc în funcţie de *p*H-ul final al masei de reacţie, la raport molar $(NH_4)_2HPO_4$: $ZnCl_2$ =1:1, la 25^0C

Tabelul 1

DEPENDENŢA GRADULUI DE SEPARARE A ZINCULUI DE CONCENTRAŢIA INIŢIALĂ A SOLUŢIEI DE CLORURĂ DE ZINC LA RAPORT MOLAR $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$=1:1. LA 25^{0}C, LA *p*H=6,15-6,7 ; LA RAPORT MASIC NH_3:Zn ≅0,24

Concentraţia $ZnCl_2$, g/l	313	407	510	597	734
Grad de separare a Zn, %	98,2	98,0	98,0	98,3	98,9

Tabelul 2

DEPENDENŢA GRADULUI DE SEPARARE A ZINCULUI DE TEMPERATURĂ, LA RAPORT MOLAR($NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$=1:1, LA *p*H=6,6-7,4

Temperatura, ^{0}C	20	35	55	65	80
Grad de separare a Zn, %	97,6	97,1	97,1	96,9	97,1

Tabelul 3

DEPENDENŢA GRADULUI DE SEPARARE A ZINCULUI DE RAPORTUL MOLAR $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$, LA 65^{0}C, la *p*H= 6,4 -7,3

Raport molar $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$	1	1,025	1,05	1,1
Grad de separare a Zn, %	96,9	97,6	97,8	99

optimă a *p*H-ului final al masei de reacţie este *p*H≅6-7, condiţii ce determină formarea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu uşor de filtrat şi spălat.

- Concentraţia soluţiilor de clorură de zinc

Gradul de separare a zincului nu depinde practic de concentraţia iniţială a soluţiilor de clorură de zinc (tabelul 1).

- Temperatura

Gradul de separare a zincului din soluţiile de clorură de zinc nu este influenţat practic de temperatură în limitele studiate (tabelul 2).

Din studiul efectuat rezultă că temperatura optimă pentru desfăşurarea procesului de obţinere a fosfatului de zinc-amoniu se situează în jurul valorii de 65^{0}C. În aceste condiţii rezultă un precipitat de fosfat de zinc-amoniu uşor de filtrat şi spălat.

- Raportul molar $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$.

Gradul de separare a zincului din soluţiile de clorură de zinc este influenţat de raportul $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$, crescând odată cu acesta (tabelul 3).

Din considerente economice, raportul ce poate fi folosit practic, este $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$ = 1,025:1.

- Durata procesului

Din datele experimentale rezultă că pentru obţinerea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu uşor de filtrat şi spălat este necesară o durată a procesului de 45-60 min.

Condiţiile optime ale procesului, ce determină un grad maxim de separare a zincului (~98%), respectiv formarea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu uşor de filtrat şi spălat sunt: *p*H≅6-7, raport molar $(NH_4)_2HPO_4$:$ZnCl_2$ = 1,025:1 , temperatura în jur de 65^{0}C şi durata procesului de 45-60 min.

Tabelul 4

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A PRODUŞILOR OBŢINUŢI LA PRELUCRAREA SOLUŢIEI DE CLORURĂ DE ZINC CU FOSFAT DIAMONIACAL ŞI AMONIAC (PROBELE DIN TABELE 2,3)

Nr. crt.	Conţinutul, % N	P_2O_5	Zn
1	7,54	39,85	36,51
2	7,98	39,50	36,43
3	7,86	39,60	36,33
4	7,76	39,02	37,20
5	7,65	39,40	36,90
6	7,50	39,30	36,88
7	7,77	39,06	37,05
8	7,64	39,60	36,76
9	7,76	39,90	36,90

Studii asupra compoziţiei chimice

Datele experimentale asupra compoziţiei chimice a unor produşi obţinuţi la tratarea soluţiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal şi neutralizare cu amoniac sunt prezentate în tabelul 4.

Din aceste date rezultă că compoziţia produşilor obţinuţi, în limita erorilor experimentale, coincide cu cea a fosfatului de zinc-amoniu, $ZnNH_4PO_4$.

Studii roentgenografice

Produsele obţinute la prelucrarea soluţiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal şi amoniac au fost supuse analizei roentgenografice. Diagrama de raze X, construită pe baza difractogramelor, este redată în figura 3.

Difractogramele obţinute sunt asemănătoare pentru toate produsele, indicând aceeaşi compoziţie de fază şi structură, corespunzătoare fosfatului de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$.

Studii termogravimetrice şi termodiferenţiale

În vederea determinării stabilităţii termice şi a compoziţiei, produsele obţinute au fost supuse unui studiu termogravimetric şi termodiferenţial. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale sunt asemănătoare pentru toate probele studiate (figura 4).

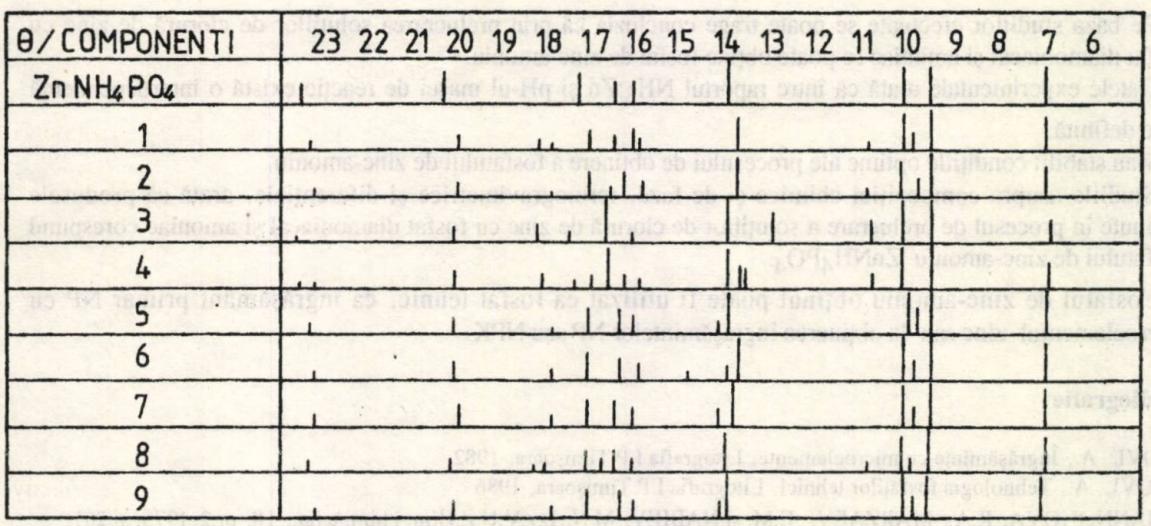


Fig.3.Diagrama de raze X pentru fosfatul de zinc-amoniu obţinut.

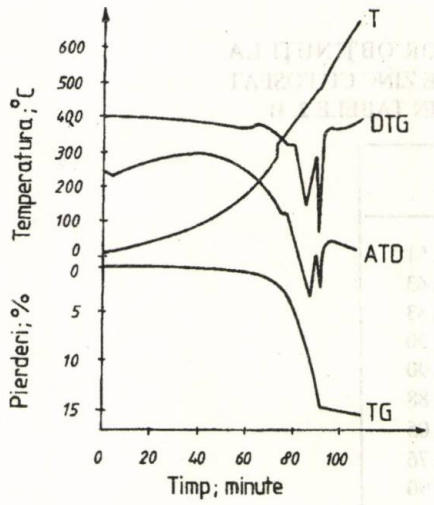


Fig.4.Curbele TG, ATD şi DTG pentru fosfatul de zinc-amoniu obţinut

Din termograme se constată că procesul decurge în trei etape.

Prima etapă, în intervalul de temperatură de la 100^0C până la 380^0C, este caracterizată prin pierderi de masă relativ mici (curba TG) determinate de eliminarea umidităţii şi a unei părţi din amoniacul conţinut în fosfatul de zinc-amoniu.

A doua etapă, în intervalul de temperatură de la 380^0C la aproximativ 480^0C este caracterizată printr-o viteză mare a procesului de descompunere şi pierderi de masă însemnate (~15%). În această etapă continuă procesul de eliminare a amoniacului şi începe procesul de transformare a fosfatului de zinc-amoniu în pirofosfat. În această etapă are loc eliminarea totală a amoniacului din produs.

A treia etapă, în intervalul 480-600^0C se caracterizează printr-o viteză mică a procesului de descompunere, determinată de continuarea formării pirofosfatului de zinc.

Efectele termice ce apar la 380^0C, 440^0C şi 475^0C corespund eliminării amoniacului şi transformării fosfatului de zinc-amoniu în pirofosfat. Studiile termogravimetrice şi termodiferenţiale arată că produsele obţinute la tratarea soluţiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal şi amoniac corespund fosfatului de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$, ceea ce corespunde cu datele din literatură [3].

Concluzii

Pe baza studiilor efectuate se poate trage concluzia că prin prelucrarea soluţiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal şi amoniac se poate obţine fosfat de zinc-amoniu.

Datele experimentale arată că între raportul NH_3:Zn şi pH-ul masei de reacţie există o interdependenţă bine definită.

S-au stabilit condiţiile optime ale procesului de obţinere a fosfatului de zinc-amoniu.

Studiile asupra compoziţiei chimice şi de fază, termogravimetrice şi diferenţiale, arată că produsele obţinute în procesul de prelucrare a soluţiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal şi amoniac corespund fosfatului de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$.

Fosfatul de zinc-amoniu obţinut poate fi utilizat ca fosfat tehnic, ca îngrăşământ primar NP cu microelementul zinc sau la obţinerea îngrăşămintelor NP sau NPK.

Bibliografie

1.IOVI, A., Îngrăşăminte cu microelemente, Litografia I.P.Timişoara, 1982
2. IOVI, A., Tehnologia fosfaţilor tehnici, Litografia I.P.Timişoara, 1986
3.MANNONOVA, R.A., MÂRZAEV, E.M. şi NABIEV, M.N.,Izv.V.U.Z.Him. i him. tehn., **18**, nr.2, 1975, p.261.

Intrat în redacţie : 22 V 1991

LUMINIŢA VLĂDESCU
LENUŢA ZGLIBEA

Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni macroporoase pentru purificarea glucozoxidazei recuperate din reziduuri de micelii

C.Z.: 661.183.123

This paper presents the experimental results concerning the production of a glucosoxidase rich proteic fraction, recovered from the micelles residues from the G-penicillin production. This first purification step consists in raw solution demineralization by ion exchange procedures using macroporous ion-exchange resins. Both column batteries and mechanical agitation techniques were used.

În scopul valorificării reziduurilor de micelii de la fabricarea penicilinei G, s-au elaborat procedee de obţinere din acestea a unor fracţiuni proteice bogate în catalază [1].

Pentru a realiza o purificare a fracţiunii proteice, s-a studiat posibilitatea folosirii răşinilor schimbătoare de ioni. Rezultatele unui studiu comparativ au arătat că cele mai eficiente s-au dovedit a fi răşinile schimbătoare de ioni slab acide şi slab bazice cu structură macroporoasă [3].

În această lucrare, sunt prezentate rezultatele la care a condus folosirea răşinilor schimbătoare de ioni macroporoase pentru purificarea unei soluţii brute obţinută din reziduuri de micelii, în scopul recuperării unei fracţiuni proteice bogate în glucozoxidază, cu activitate enzimatică mare şi conţinut mineral scăzut.

Partea experimentală

În cadrul studiului efectuat, s-au folosit următoarele materiale şi aparate:
- răşina schimbătoare de anioni slab bazică macroporoasă Vionit AS-14;
- răşina schimbătoare de cationi slab acidă macroporoasă Vionit CC-21;
- soluţie de HCl, 4M;
- soluţie de NaOH, 4%;
- reactiv Folin -Ciocâlteu [4];
- reactiv alcalin de cupru [4];
- soluţie de glucozoxidază, 0,03%;
- soluţie de hidrochinonă, 0,005%;
- soluţie de benzochinonă, 0,1%;
- spectrometru SPEKOL Karl Zeiss - Jena;
- agitator mecanic;

Conf.dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU şi biochim. LENUŢA ZGLIBEA, Universitatea - Bucureşti, Facultatea de Chimie.

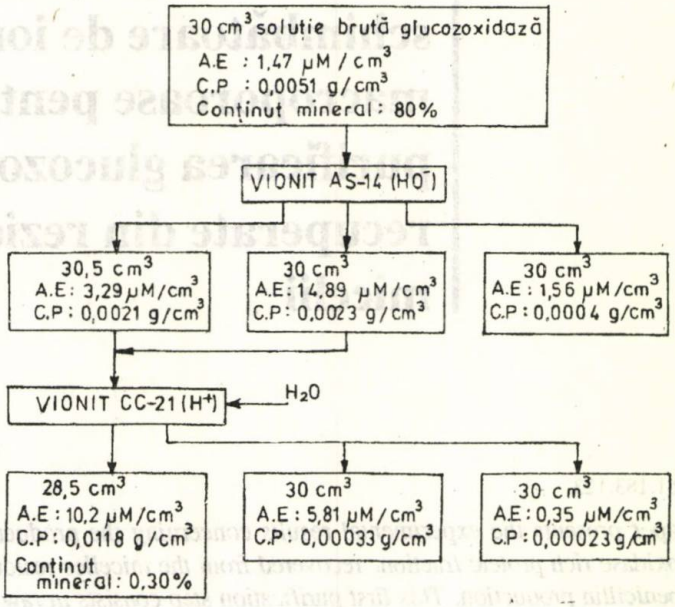


Fig. 1. Etapele de lucru şi rezultatele obţinute în cadrul procesului de obţinere a unei fracţiuni proteice bogate în glucozoxidază, folosind două coloane cu răşini schimbătoare de ioni macroporoase

Soluţiile care conţineau glucozoxidază au fost caracterizate prin măsurarea activităţii enzimatice (A.E.) [5] şi a conţinutului de proteină (C.P.) [4].

Experienţele de schimb ionic s-au realizat, atât folosind baterii de două coloane din sticlă de 10 cm lungime şi diametru de 1 cm umplute cu anionit şi respectiv cu cationit, cât şi prin agitarea mecanică a suspensiei de răşină în soluţia brută de purificat [3].

Purificarea şi activarea răşinilor umflate în apă s-a făcut cu soluţie de HCl, 4M, după care au fost spălate cu apă distilată până la reacţie negativă pentru ionii Cl^-. Răşina schimbătoare de ioni a fost trecută în forma ionică HO^- cu ajutorul unei soluţii de NaOH 4% şi apoi a fost spălată cu apă distilată până când *p*H-ul soluţiei efluent a devenit egal cu al apei distilate.

S-a lucrat cu o soluţie brută recuperată din reziduuri de micelii de la fabricarea penicilinei G, după ce a fost centrifugată şi separată prin decantare de reziduul solid [2]. Aceasta s-a caracterizat printr-un conţinut proteic de 0,005 g/cm^3 şi o activitate enzimatică de 1,47 μM/cm^3/min şi un conţinut mineral de 80%. Determinările au fost realizate spectrometric [4,5].

Rezultate şi discuţii

În cadrul experienţelor de schimb ionic efectuate cu soluţia brută centrifugată, s-a lucrat atât cu baterii de coloane, cât şi prin tehnica agitării, procedând în modul descris anterior [3].

Rezultatele experimentelor de schimb ionic folosind baterii de coloane

Metoda de purificare în coloană s-a aplicat, conform schemei prezentate în figura 1, pe 30 cm^3 de soluţie brută centrifugată.

Volumul de 30,5 cm^3 de soluţie efluent colectat la capătul coloanei cu anionit Vionit AS - 14 (HO^-), care a prezentat A.E. 3,29 μM/cm^3/min. şi C.P. 0,0021 g/cm^3, a fost trecut prin cea de a doua coloană umplută cu răşină schimbătoare de cationi Vionit CC-21 (H^+).

Activitatea enzimatică şi conţinutul proteic ale soluţiei efluent colectată din coloana cu cationit au fost mai mari şi anume de 10,2 μM/cm^3/min şi respectiv 0,0118 g/cm^3, în timp ce conţinutul mineral s-a redus la 0,3%.

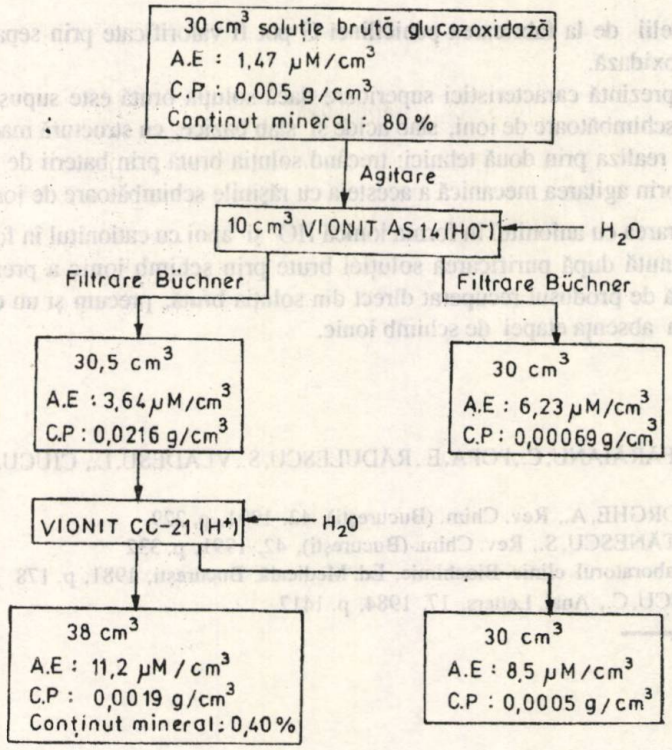


Fig. 2. Etapele de lucru şi rezultatele obţinute în cadrul procesului de obţinere a unei fracţiuni proteice bogate în glucozoxidază, prin agitare cu răşini schimbătoare de ioni macroporoase

Apele de spălare colectate în urma trecerii a două fracţiuni de câte 30cm^3 de apă distilată prin coloana de anionit au prezentat următoarele caracteristici: prima A.E. 14,89 μM/cm^3/min şi C.P. 0,0023 g/cm^3 şi a doua A.E. 1,56 μM./cm^3/min şi C.P. 0,0004 g/cm^3. Ele au fost folosite ca ape de spălare a coloanei de cationit. Soluţiile efluent obţinute au prezentat o activitate enzimatică mai mare decât a soluţiei brute. În final, coloanele au fost spălate cu apă distilată.

Rezultatele experimentelor de schimb ionic prin agitare

În cazul aplicării procedeului de schimb ionic prin agitare, s-a luat în lucru un nou volum de 30 cm^3 de soluţie brută, care a fost pusă în contact cu 10 cm^3 de răşină schimbătoare de anioni Vionit AS-14 (HO^-); s-a agitat mecanic amestecul timp de 30 de min. Etapele de lucru şi rezultatele obţinute sunt prezentate schematic în figura 2.

Soluţia, care s-a separat prin filtrare pe pâlnie Büchner, a prezentat o activitate enzimatică de 3,64 μM/cm^3/min şi un conţinut proteic de 0,0216 g/cm^3. Ea a fost amestecată cu 10 cm^3 de răşină schimbătoare de cationi Vionit CC-21 ($H^{\pm}$) şi amestecul s-a agitat timp de 30 min. Soluţia obţinută după o nouă operaţiune de filtrare a prezentat o activitate enzimatică mult mai mare şi anume de 11,2 μM/cm^3/min. la o concentraţie proteică de 0,0019 g/cm^3 şi un conţinut mineral de numai 0,40%.

Răşinile rămase pe hârtiile de filtru au fost spălate fiecare cu câte 30 cm^3 de apă distilată, adăugată în porţiuni mici. S-au obţinut astfel două fracţiuni de câte 30cm^3 cu activităţi enzimatice crescute faţă de a soluţiei brute supuse purificării şi anume de 6,23 μM/cm^3/min şi respectiv de 8,5 μM/cm^3/min dar cu o concentraţie foarte mică de proteină.

Concluzii

Reziduurile de micelii de la fabricarea penicilinei G pot fi valorificate prin separarea unei fracţiuni proteice bogate în glucozoxidază.

Produsul recuperat prezintă caracteristici superioare dacă soluţia brută este supusă unui procedeu de purificare folosind răşini schimbătoare de ioni, slab acide şi slab bazice, cu structură macroporoasă.

Purificarea se poate realiza prin două tehnici: trecând soluţia brută prin baterii de coloane umplute cu schimbători de ioni, sau prin agitarea mecanică a acesteia cu răşinile schimbătoare de ioni. Este indicat să se asigure mai întâi echilibrarea cu anionitul în forma ionică HO^- şi apoi cu cationitul în formă ionică H^+.

Glucozoxidaza obţinută după purificarea soluţiei brute prin schimb ionic a prezentat caracteristici enzimatice superioare faţă de produsul recuperat direct din soluţia brută, precum şi un conţinut mineral de 0,3 - 0,4% faţă de 80% în absenţa etapei de schimb ionic.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESU, L., CIUCU, A., şi IONESCU, S., Brevet RO nr. 92899/1987
2. VLĂDESCU, L., şi GHEORGHE, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 42, 1991, p. 229
3. VLĂDESCU, L. şi CĂPITĂNESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), 42, 1991, p. 332
4. MITRICĂ-KONDI, N., Laboratorul clinic. Biochimie, Ed. Medicală, Bucureşti, 1981, p. 178
5. CIUCU, A. şi PĂTROESCU, C., Anal. Letters, 17, 1984, p. 1417

Intrat în redacţie: 7 VII 1992

brevete

PROCEDEU PENTRU SINTEZA AZO-BIS-CICLOPENTANCARBONITRILULUI

Brevet RO nr. 104 163

Int.Cl.[4] : C 07 C 107/00

Invenţia se referă la un procedeu pentru sinteza azo-bis-ciclopentancarbonitrilului.

Sinteza, conform invenţiei, se realizează prin reacţia de oxidare a hidrazo-bis-ciclopentancarbonitrilului cu apă oxigenată, în prezenţă de acid bromhidric şi acid sulfuric, în mediu apos.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

- permite obţinerea de randamente ridicate în azo-bis-ciclopentancarbonitril;
- produsul astfel obţinut are un grad avansat de puritate.

TĂNASE DOBRE
OCTAVIAN FLOAREA

Reţinerea prafului din gaze prin spălare în strat mobil

C.Z. : 66.074

Some aspects, treating usage of turbulent contactor for depolution of gases with powder are presented here.
Relations between washing yield or number of units transfer and pressure drop or height of bed was used for kinetics characterization.
Autocleaning of mobile packing bed was experimentally demonstrated.
At the same time the practical calculation was detailed.

Poluarea cu praf a gazelor este frecvent întâlnită într-un număr foarte mare de procese industriale.

Multe procedee şi utilaje aferente acestora au fost dezvoltate pentru a răspunde cerinţelor privind depoluarea acestor gaze.

Printre procedeele de mare eficacitate sunt de remarcat cele electrice şi cele umede [1,2]. Comparativ cu filtrele electrice, spălătoarele umede, ca reprezentante ale procedeelor umede, sunt mai simple, mai ieftine, consumă mai puţină energie, dar rămân dependente de sursele de apă, iar în unele situaţii particulare mută poluanţii din gaz în lichid (lichidul se saturează în gaze şi în componenţii solubili din praful ce conţine, de cele mai multe ori, derivaţi de metale grele).

Coloana cu umplutură mobilă poate fi considerată ca unul dintre cele mai eficiente utilaje având la bază principiul separării umede [3]. Este de remarcat, în acest sens, randamentul de depoluare ridicat cât şi faptul că stratul mobil nu permite acumularea internă a prafului spălat, care în cazul straturilor fixe, conduce la colmatarea umpluturii.

Vitezele de circulaţie mari ale fazelor contactante prin stratul mobil determină un gabarit relativ mic al coloanei.

Aspecte cinetice

In trecerea gazului cu praf printr-o coloană cu strat mobil pot fi identificate trei zone de reţinere şi anume:

- La intrarea gazului sub dispozitivul de repartizare (reţinerea este determinată de modificarea inerţiei particulelor solide);
- La trecerea gazului prin stratul de lichid eventual acumulat deasupra dispozitivului de repartizare (reţinerea este determinată de barbotarea prin lichid);
- La trecerea prin umplutura mobilă (reţinerea este determinată de umezire, de modificarea inerţiei solidului, de procese de barbotare etc.)

Atunci când secţiunea liberă a dispozitivului de repartizare gaz este mare (peste 50%) şi când diametrul particulelor de praf este mic participarea primelor două zone la procesul global de reţinere a prafului este nesemnificativă.

Cea de-a treia etapă poate fi modelată formal ca un proces de absorbţie, în care echilibrul procesului este

Conf.dr.ing. TĂNASE DOBRE şi prof.dr.ing. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnică-Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

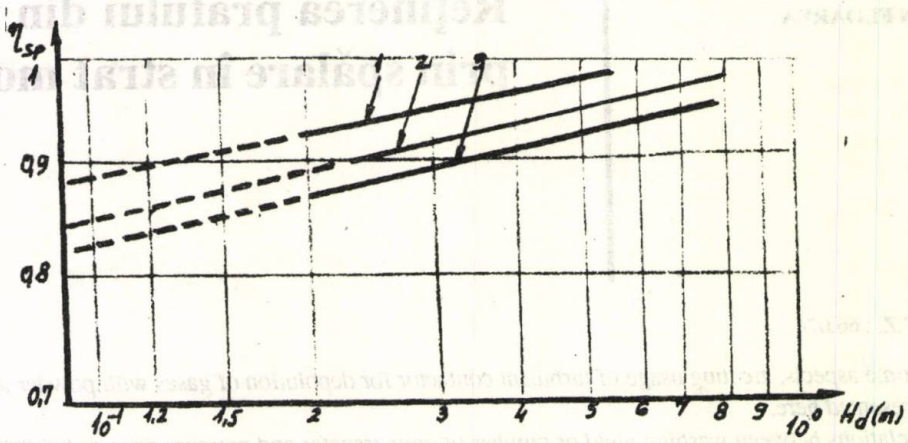


Fig.1 Influenţa înălţimii stratului mobil asupra randamentului de spălare a prafului din gaze. (W_g = 1,5 ÷ 5,5 m/s ; H_o = 0,07 ÷ 0,2m; q_{vl} / W_g = 0,0005 - 0,001);1- praf corindon ρ_p = 3950 kg/m^3 - 10%<1,5 µm - 99,5 % < 5 µm ; 2- praf ciment ρ_p = 2910 kg/m^3 - granulometrie neprecizată; 3- praf corindon ρ_p = 3800 kg/m^3 - 10% < 2 µm - 97,5 % < 15 µm

exprimat prin $Y_s^* = 0$. In acest caz, dată fiind particularitatea echilibrului, amestecarea axială a fazei lichide nu influenţează procesul de transfer. Amestecarea axială a fazei gazoase influenţează, dar în mică măsură, transferul particulelor solide din gaz în lichid.

Date experimetale şi corelări bazate pe acestea, publicate de Tarat, Baldberg şi Zaiţev [4], respectiv Baldberg şi colaboratorii [5], prezintă dependenţa randamentului de spălare (η_{sp}) sau a numărului unităţilor de transfer (N_s)de parametrii de operare. Astfel, din figura 1 s-a stabilit dependenţa randamentului de spălare de înălţimea stratului ca fiind:

$$\eta_{sp} = \frac{Y_{SN+1} - Y_{S1}}{Y_{SN+1}} = \eta_{spo} \left(\frac{Hd}{0,09} \right)^{0,075} \quad (1)$$

unde:

η_{spo} - reprezintă randamentul de spălare în stratul cu înălţimea de 0,09 m (acesta depinde de tipul de fază solidă dispersată în gaz).

Numărul unităţilor de transfer exprimat prin:

$$Ns = \int_{Y_{S1}}^{Y_{SN+1}} \frac{dy_s}{Y_s} = \ln \frac{Y_{SN+1}}{Y_{S1}} = \ln \frac{1}{1-\eta_{sp}} = \frac{k_s \sigma_{gl} Hd}{q_g} \quad (2)$$

a fost corelat funcţie de căderea de presiune a gazului în strat mobil prin relaţia:

$$N_s = a\,(\Delta p_{sm})^b \quad (3)$$

Pentru praful de corindon 2-20µm sau praful de ciment 1-15 µm se recomandă valorile a = 0,175; b= 0,378 ,respectiv a = 0,06; b = 0,565

In cercetarea experimentală citată conţinutul de praf la intrarea şi ieşirea din coloană s-a determinat cu ajutorul filtrelor cu membrană, legate cu analiza microscopică [6].

Autocurăţirea stratului mobil

Este cunoscut faptul că în procese de transfer gaz-lichid însoţite de prezenţă sau generare de fază solidă unul din fenomenele de mare importanţă îl constituie colmatarea în timp a utilajului prin acumulare de fază solidă, ca urmare a existenţei în interiorul acestuia de micro sau macro zone în care circulaţia fluidelor este absentă sau lentă.

Depunerea de solid din aceste zone face posibilă, în timp, extinderea şi unirea lor; apare astfel colmatarea.

Un astfel de fenomen nu este posibil în cazul stratului din umplutură mobilă. Acest fapt s-a verificat experimental prin măsurători privind colmatarea stratului.

Tehnica de lucru folosită în acest scop a fost următoarea: soluţii de carbonat de amoniu (1M) şi acetat de calciu (1M) au fost trecute prin coloana cu umplutură în contracurent cu un amestec slab amoniac-aer, când, ca urmare a absorbţiei amoniacului , mediul se alcalinizează şi în strat precipită sărurile insolubile de calciu; s-au luat probe din 10 în 10 min din suspensia evacuată din coloană în care s-a determinat concentraţia totală în calciu. La intrarea soluţiilor în strat concentraţia ionilor de calciu a fost constantă (măsurată şi experimental) astfel încât s-a putut determina, în baza bilanţului Ca^{2+} acumularea de săruri insolubile din

Tabelul 1

REŢINEREA FAZEI SOLIDE IN UMPLUTURĂ FIXĂ

Timp de operare, min	Săruri solubile exprimate în g Ca^{+2}		
	Formate în stratul de umplutură	Ieşite	Reţinute (acumulate) în coloană
10	83,33	82,02	1,31
20	166,67	163,30	3,37
30	250,00	245,38	4,62
40	333,33	320,75	12,60
50	416,67	392,08	24,59
60	500,00	448,80	51,20

Tabelul 2

REŢINEREA FAZEI SOLIDE IN UMPLUTURĂ MOBILĂ

Timp de operare, min	Săruri solubile exprimate în g Ca^{+2}		
	Formate în stratul de umplutură	Ieşite	Reţinute (acumulate) în coloană
10	83,33	83,61	-0,287
20	166,66	165,77	+0,904
30	250,00	250,72	-0,716
40	333,33	330,99	+2,34
50	416,67	418,08	-1,42
60	500,00	497,57	+2,44

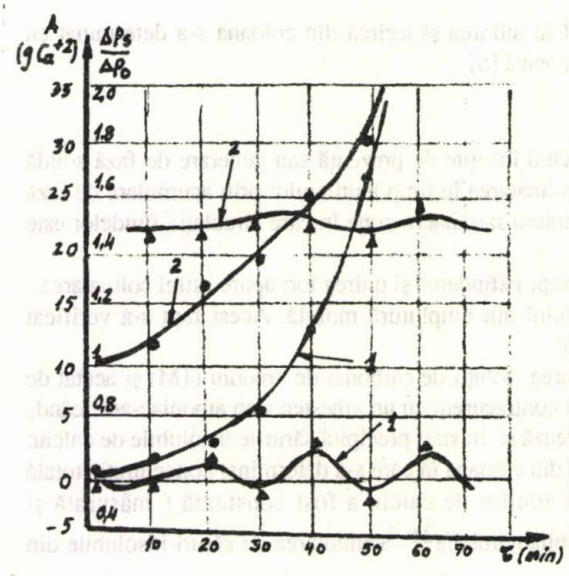


Fig.2. Evoluţia în timp a acumulării ionilor de calciu şi a căderii de presiune în stratul din cilindri de PVC(12x12x1,5; ρ_p = 430 kg/m^3)
1 - ● acumulare strat fix : W_g =1 m/s, q_{vl} = 5,67 m^3 / m ^{2}h ; 1 - ▲ acumulare strat mobil : W_g = 1,75 m/s, q_{vl} = 5,67 m^3/m^{2}h ; 2- ● cădere de presiune strat fix ; 2- ▲ cădere de presiune strat mobil ; ΔP_o - cădere de presiune prin umplutura uscată

stratul de umplutură. Determinarea conţinutului de ioni Ca^{2+} s-a făcut prin solubilizarea completă a probelor, ca urmare a acidulării cu HCl urmată de tamponare cu soluţie de clorură de amoniu - amoniac şi titrare cu soluţie Complexon 2-0,01 M în prezenţă de indicator Eriocrom Negru T.

Din experimentările efectuate se prezintă în tabelele 1 şi 2 date obţinute pentru q_{vl} = 5,67 m^3/m^{2}h la w_g= 1m/s (strat fix), respectiv la w_g = 1,75 m/s(strat mobil). Stratul mobil a fost din cilindri PVC 12x12x1,5 mm cu densitatea de 430 kg/m^3.

La operarea în strat fix de umplutură, acumularea fazei solide rezultată în urma reacţiei chimice se observă şi vizual stratul albindu-se şi compactându-se treptat, odată cu observarea creşterii căderii de presiune de partea gazului, corespunzătoare înălţimii stratului considerat (H_O= 0,1m). După 60 min de funcţionare stratul fix practic s-a înecat.

In cazul umpluturii mobile, vizual modificările sunt nesemnificative, parametrii de control(ex.: căderea de presiune) rămânând aproape constanţi în timp. Alternantele de acumulare mici, pozitive şi negative, înregistrate indică o autocurăţire rapidă şi continuă a stratului. Fenomenul de autocurăţire, exprimat de evoluţia în timp a acumulării de solid în strat, pare să fie un proces oscilant. Hidrodinamic autocurăţirea este determinată de variaţii de mobilitate a umpluturii din strat.

In figura 2 se exprimă sintetic observaţiile prezentate mai sus.

Aceste constatări, reproduse şi pentru alte valori ale parametrilor de operare dovedesc posibilitatea utilizării stratului din umplutură mobilă pentru procese de contactare gaz-lichid când fazele sunt impurificate cu solide(cazul lucrării de faţă) sau pentru aceleaşi procese în urma cărora se generează produşi în fază solidă.

Exemplu Se prezintă dimensionarea tehnologică a unei coloane cu strat mobil pentru reţinerea prafului de ciment din aer prin spălare cu apă.

Marea majoritate a relaţiilor folosite în exemplu sunt luate din lucrarea [3] .

Se dau următoarele date:

- debitul de gaz lipsit de praf: G_g = 10000 kg/h;
- conţinutul de praf în gaz la intrarea în strat :
  Y_{SN+1} = 0,04 kg solid/kg gaz;
- randamentul de spălare al prafului : η_{sp} = 0,985;
- conţinutul de praf în lichid la intrarea în strat:
  X_{So} = 0,02 kg solid/kg apă;
- conţinutul de praf al lichidului ce părăseşte stratul:
  X_{SN} = 0,06 kg solid/kg apă;
- umplutura mobilă : bile cu d_p = 0,025 m şi ρ_p = 200 kg/m^3

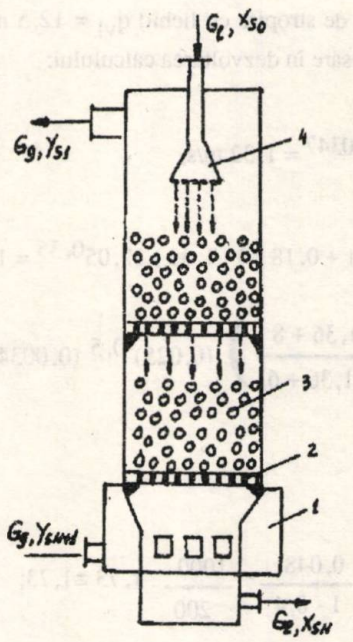


Fig.3. Prezentarea coloanei cu strat mobil
1- distribuitor de gaz; 2- grătar susţinere; 3- corpuri de umplere; 4- distribuitor lichid

Se consideră aplicabilă relaţia (3) pentru caracterizarea cineticii spălării prafului. Pe baza acestor date rezolvarea problemei urmează succesiunea de mai jos.

Din expresia randamentului de spălare se obţine $Y_{S1} = 0,0006$ kg/solid/kg gaz, astfel încât debitul de lichid de spălare (fig.3) va fi:

$$G_l = \frac{G_g(Y_{SN+1} - Y_{S1})}{X_{SN} - X_{So}} = \frac{10000(0,04 - 0,0006)}{0,06 - 0,02} = 9850 \text{ kg/h}$$

Viteza minimă la fluidizarea cu gaz a corpurilor mobile are valoarea:

$$w_{g\ min} = 0,9\left(\frac{d_p \rho_p}{\rho_g}\right)^{0,5} = 0,9\left(\frac{0,025 \cdot 200}{1,29}\right)^{0,5} = 1,77 \text{ m/s}$$

Propunând viteza fictivă a gazului prin coloană $w_{g\ min} = 3$ m/s ($w_g > w_{g\ min}$) se obţine diametrul acesteia:

$$D = \sqrt{\frac{4 G_g}{\pi w_g \rho_g}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10000}{1,29 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 3600}} = 1 \text{m}$$

Pentru spălarea impusă numărul unităţilor de transfer are valoarea:

$$N_s = \ln \frac{1}{1 - \eta_{sp}} = \ln \frac{1}{1 - 0,985} \cong 4,2$$

Alegând înălţimea stratului fix H_o= 0,6 m şi având densitarea de stropire cu lichid q_{vl} = 12,5 m^3/m^2h, corespunzătoare debitului de lichid calculat, rezultă mărimile necesare în dezvoltarea calculului:

$$w_g \text{ min} = w_g{}^{o}\text{min}\, e^{-83 q_{vl}} = 1,77 \cdot e^{-83.0,00347} = 1,32 \text{ m/s};$$

$$\frac{H_d}{H_o} = 1 + 0,18 (w_g - w_{g\,\text{min}}) q_{vl}{}^{0,35} = 1 + 0,18 (3 - 1,32) 12,05^{0,35} = 1,73;$$

$$\varepsilon_l = 0,216 \frac{30 H_d + 8}{30 H_d + 6} \psi^{-0,5} d_p{}^{-0,5} q_{vl}{}^{0,6} = 0,216 \left(\frac{30 \cdot 1,36 + 8}{30 \cdot 1,36 + 6} \right) (0,025)^{-0,5} (0,00347)^{0,6} =$$

$= 0,048 \text{ m}^3/\text{m}^3$ strat;

$$\frac{\Delta P_{sm}^{e}}{\Delta P_{us}^{e}} = 1 + \frac{\varepsilon_l}{1-\varepsilon_o} \frac{\rho_l}{\rho_p} \frac{H_d}{H_o} = 1 + \frac{0,048}{1 - 0,4} \cdot \frac{1000}{200} \cdot 1,73 \equiv 1,73;$$

$$\Delta P_{us}^{e} \neq \rho_p (1-\varepsilon_o) H_o g = 200(1-0,4) \cdot 10.0,6 = 720 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta P_{sm}^{e} = 1,73\, \Delta P_{us}^{e} = 1,73 \cdot 720 = 1175 \text{ N/m}^2.$$

Numărul de unităţi de transfer realizat în acest strat de umplutură are valoarea:

$N_{S1} = a(\Delta P_{sm}^{e}) = 0,06(1175)^{0,565} = 3,25$ - inferioară celei necesare spălării impuse. In consecinţă trebuie considerat încă un strat.

Compoziţiile în solid ale celor două faze între straturi rezultă din:

$$Y_{si} = Y_{SN+1}\, e^{-N_{S1}} = 0,00156 \text{ kg solid/kg gaz};$$

$$X_{si} = X_{SN} - \frac{G_g}{G_l} (Y_{SN+1} - Y_{Si}) = 0,06 - \frac{10000}{9850} (0,04 - 0,00156) = 0,0212 \text{ kg solid/kg apă}$$

Considerând al doilea strat identic cu primul se obţine N_{S2} = 3,25, respectiv concentraţia în solid a gazului ce părăseşte stratul Y_{S1} = 0,00006 kg solid/kg gaz, valoare inferioară celei considerate conform valorii impuse a randamentului de spălare. Concentraţia în solid a lichidului ce alimentează stratul are valoarea:

$$X_{So} = X_{Si} - \frac{G_g}{G_l} (Y_{Si} - Y_{S1}) = 0,012 - \frac{10000}{9850} (0,00156 - 0,00006) = 0,0197 \text{ kg solid/kg apă},$$

practic egală cu cea impusă (X_{so}= 0,02) şi deci presupunerea făcută asupra înălţimii celui de-al doilea strat este corectă.

Concluzii

Din cele prezentate rezultă că reţinerea prafului din gaz prin spălare în strat mobil este avantajoasă şi decurge cu randamente mari.

Procesul poate fi asimilat, din punct de vedere al caracterizării cu un proces particular de absorbţie.

Autocurăţirea stratului mobil de fază solidă, generată sau reţinută în strat, pare a evolua după o lege apropiată proceselor oscilante.

Exemplul prezentat reliefează modalitatea de dimensionare tehnologică a coloanei cu umplutură mobilă pentru utilizarea în scopul prezentat.

Notaţii

(în ordinea apariţiei în text)

η_{sp} - randament de spălare ,

Y_{SN+1} - raport masic al prafului la intrarea gazului , kg solid/kg gaz;

Y^* - raport masic de echilibru al prafului pentru sistemul gaz-lichid, kg solid/kg praf

Y_{s1} - raport masic al prafului la ieşirea gazului, kg solid/kg gaz;

Y_{si} - raportul masic al prafului în gaz între straturi, kg solid/kg praf;

Hd - înălţimea statului mobil, m ;

H_O - înălţimea statului fix , m ;

N_s - număr de unităţi de transfer, -

a, b - constante în relaţia (3) , -

$\Delta p_{sm}{}^e$ - căderea de presiune în stratul mobil, N/m^2 ;

X_{SN} - raport masic la ieşirea lichidului, kg solid /kg apă;

X_{so} - raport masic al prafului la intrarea lichidului, kg solid/kg apă;

X_{si} - raport masic al prafului în lichid între straturi, kg solid/kg apă;

G_g, G_l - debite de gaz, respectiv lichid lipsite de praf, kg/h ;

$W^O{}_{g\,min}, W_{g\,min}$ - viteza minimă de mobilitate, m/s ;

ε_l - fracţia de lichid din strat, m^3 lichid/m^3 strat;

ε_o - fracţia de gaz din stratul fix neudat, m^3 gaz/m^3 strat;

ρ_g, ρ_l, ρ_p - densitate gaz, lichid ,respectiv corpuri de umplere, kg/m^3;

q_{vl} - densitate de stropire cu lichid, $m^3/m^2h(m^3/m^2s)$;

ψ - factor de formă al umpluturii ,

d_p - diametrul corpurilor de umplere, m;

$\Delta p^e{}_{us}$ - cădere de presiune în stratul uscat expandat , N/m^2

Bibliografie

1. BRATU, Em.A., Operaţii unitare în ingineria chimică, I.Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983
2. JINESCU, G ., Procese hidrodinamice şi utilaje specifice, E.D.P., Bucureşti, 1984
3. DOBRE, T., Teză de doctorat, IPB, Bucureşti, 1985
4. TARAT, F., BALDBERG, A., şi ZAIŢEV, M., Teor.osnî, him. tehnol., 4. nr.3, 1970, p.393
5. BALDBERG, A.I., ş.a., Him. i neft, mashinostr. , 8, 1973, p.14

Intrat în redacţie : 27 III 1991

RODICA ROMAN
MARIA GAVRILESCU
ALEXANDRU SAUCIUC
ALEXANDRU PINTILIE
ALEXANDRU PASCAL

Transferul de masă al oxigenului în bioreactoare cu agitare mecanică

I. Transferul de masă al oxigenului în sistem sulfit

C.Z.: 66.023/66.095

In the paper an empirical model for gas-liquid oxygen volumetric mass transfer coefficient, K_La, determination in fully baffled stirred tank bioreactors as a function of operating volume, V, and operating variables, P/V, N, V_s was presented.

The proposed model offers a good agreement between the experimental and predicted values of K_La and may be applied with a ± 10 % maximum error.

Din punct de vedere al ingineriei chimice, un bioreactor aduce în contact faza gazoasă şi lichidă, asigurând condiţii de agitare şi de transfer de căldură şi masă adecvate dezvoltării microorganismelor aerobe cultivate în bioreactor.

Gradul de agitare are un sensibil efect asupra eficienţei transferului de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă, treaptă limitativă de proces în biosintezele aerobe.

Banks [1] a arătat că agitarea influenţează transferul de oxigen în următoarele moduri :

- măreşte aria disponibilă pentru transferul de oxigen, prin dispersia aerului în mediul de cultură, formând bule mici;
- favorizează trecerea bulelor prin lichid;
- previne coalescenţa bulelor de aer;
- micşorează grosimea filmului de lichid la interfaţa gaz-lichid, prin creşterea turbulenţei în mediul de cultură.

În literatura de specialitate sunt numeroase lucrări care vizează aspecte ale transferului de masă în diferite bioreactoare, prin evaluarea coeficientului global volumetric de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă, K_La.

Cooper şi colaboratorii [2] au iniţiat măsurarea coeficientului volumetric de transfer de masă al oxigenului în vase aerate şi agitate, prin metoda oxidării sulfitului şi au determinat K_La în bioreactoare cu un singur tip de agitator, demonstrând că valoarea acestuia este direct influenţată de consumul specific de putere, P/V.

Richards şi colaboratorii [3] au arătat că ideal este ca o corelaţie dintre K_La şi variabilele de proces să includă absolut toate variabilele care influenţează transferul de masă al oxigenului.

Acest lucru este greu de realizat, dar analizând informaţiile aduse în acest domeniu şi de alţi cercetători [2,4,5], Richards consideră că este de multe ori posibil să se coreleze foarte bine K_La, cu numai câteva din aceste variabile.

Ing. RODICA ROMAN, ing. MARIA GAVRILESCU, chim. ALEXANDRU SAUCIUC, ing. ALEXANDRU PINTILIE şi ing. ALEXANDRU PASCAL, Centrul de cercetări pentru Antibiotice - Iaşi.

Astfel, pentru vase similare geometric şi pentru lichide newtoniene cu viscozitate, densitate, difuzivitate şi tensiune interfacială constante, folosind tehnica analizei dimensionale şi datele lui Calderbank [4] privind aria interfacială de transfer gaz-lichid, Richards a găsit următoarea corelaţie:

$$K_L a \sim (P/V)^{0,4} V_s^{0,5} N^{0,5} \quad (1)$$

În această lucrare s-a stabilit un model empiric care corelează coeficientul volumetric de transfer de masă al oxigenului, $K_L a$, cu volumul de lucru, puterea specifică consumată, turaţia agitatorului şi viteza superficială a aerului, în trei bioreactoare cu agitare mecanică, de volume diferite, în sistem sulfit, având ca punct de plecare corelaţia lui Richards.

Partea experimentală

Experimentele s-au desfăşurat în trei bioreactoare complet şicanate cu volumul 24, 170 şi respectiv 12 000 l, prevăzute cu aparatură de măsură şi control al parametrilor, în care agitarea se realizează cu agitatoare turbină Rushton.

Puterea specifică consumată pentru agitare, P/V, s-a calculat din diferenţa dintre puterea totală consumată (U x L) şi puterea la mers în gol, raportată la volumul de operare.

Turaţia agitatorului s-a măsurat cu un tahometru, iar viteza superficială a aerului s-a calculat din raportul dintre debitul de aer măsurat de un debitmetru şi aria suprafeţei transversale a bioreactorului.

Caracteristicile geometrice ale bioreactoarelor şi condiţiile de operare sunt prezentate în tabelul 1.

Coeficienţii de transfer de masă al oxigenului, $K_L a$, s-au determinat prin metoda oxidării sulfitului [6], la temperatura de 25^0C şi presiune atmosferică.

Rezultate şi discuţii

Având ca punct de plecare corelaţia (1) scrisă în forma(2), pentru fiecare set de condiţii experimentale s-a determinat consumul specific de putere P/V şi $K_L a$,

$$K_L a = C \left(\frac{P}{V}\right)^{0,4} N^{0,5} V_s^{0,5} \quad (2)$$

Cu aceste date s-a calculat constanta de proporţionalitate C şi o constantă medie de proporţionalitate $\bar{C}$.

Tabelul 1

CARACTERISTICI GEOMETRICIE ALE BIOREACTOARELOR ŞI CONDIŢII DE OPERARE

V	$\frac{H}{D}$	$\frac{d}{D}$	$\frac{hl}{d}$	$\frac{l}{D}$	n_d	N · 10^{-3}	V_s
24	1	0,43	1,1	0,10	1	18-36	4,683-23,415
170	1	0,37	0,98	0,12	1	18,72	10,791 106,810
12 000	2,94	0,38	0,96	0,14	3	7,5-8,4	141,536 283,13

Tabelul 2

DATE PENTRU CALCULAREA COEFICIENTULUI DE PROPORŢIONALITATE, C, PENTRU BIOREACTORUL CU VOLUM DE 12 000 l

P/V, W/m^3	N, rot/h	V_s, m/h	$(P/V)^{0,4} N^{0,5} V_s^{0,5}$	K_La experimental, h-1	$C \cdot 10^3$
2770	7500	141,536	24547,46	180	7,33
2203	7500	283,130	31662,37	245	7,73
4040	8400	141,536	30214,95	220	7,28
3630	8400	283,130	40918,98	330	8,06
				$\overline{C} = 7,6 \cdot 10^{-3}$	

În tabelul 2 se prezintă rezultatele obţinute pentru volumul de operare de 12 000 l.

Procedând la fel şi pentru celelalte două bioreactoare s-au obţinut valorile constantelor medii de proporţionalitate C, precum şi abaterile standard ale valorilor C faţă de valoarea medie $\overline{C}$, aşa cum se prezintă în tabelul 3.

Se constată faptul că valoarea medie a constantei de proporţionalitate $\overline{C}$ variază cu volumul de operare. Prin reprezentarea grafică în coordonate dublu logaritmice $\overline{C} = f(V)$, (fig. 1) se obţine următoarea relaţie de dependenţă:

$$\overline{C} = 4,48 \cdot 10^{-3} \cdot V^{0,055} \qquad (3)$$

Prin urmare, relaţia(2) devine:

$$K_La = 4,48 \cdot 10^{-3} \cdot V^{0,055} \left(\frac{P}{V}\right)^{0,4} N^{0,5} V_s^{0,5} \qquad (4)$$

Relaţia (4) constituie un model empiric cu ajutorul căruia se poate determina coeficientul volumetric de transfer de masă al O_2 din faza gazoasă în faza lichidă pentru sistemul bifazic aer-apă(soluţie sulfit de sodiu) în bioreactoare cu agitator turbină tip Rushton, în funcţie de volumul de operare, puterea consumată la agitare şi viteza superficială a aerului.

K_La se corelează cu variabilele de operare menţionate conform relaţiei(4) cu un coeficient de corelaţie R de peste 0,935 şi cu un coeficient de determinare de peste 0,87, ceea ce înseamnă că peste 87% din variaţia K_La se datoreşte variaţiei produsului $V^{0,055}(P/V)^{0,4} N^{0,5} V_s^{0,5}$, restul de 13% reprezentând interacţiuni ale altor variabile neluate în considerare şi erori experimentale [7].

Exprimând grafic variaţia K_La experimental în funcţie de K_La calculat cu relaţia (4), se constată că modelul empiric poate fi aplicat cu o eroare maximă de ± 10% (fig.2).

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR MEDII DE PROPORŢIONALITATE ŞI ABATERILE STANDARD

Volum bioreactor, l	$\overline{C} \times 10^3$	Abaterea standard, $s \cdot 10^3$
24	5,30	0,51
170	5,91	0,31
12 000	7,60	0,37

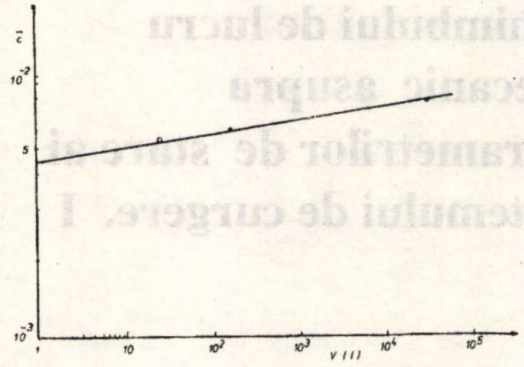


Fig.1. Variaţia constantei de proporţionalitate $\bar{c}$ cu volumul de operare, V.

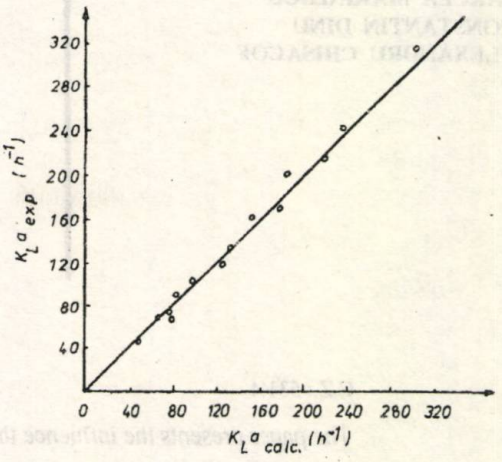


Fig.2. Variaţia valorilor experimentale, $K_L a$ cu cele calculate conform relaţiei (4).

Concluzii

S-a stabilit un model empiric care să permită determinarea coeficientului global de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă în sistem bifazic aer-apă, în funcţie de volumul de operare, puterea consumată la agitare, turaţia agitatorului şi viteza superficială a aerului în bioreactoare cu agitator turbină tip Rushton.

Modelul empiric poate fi folosit pentru compararea performanţelor privind transferul de masă în cazul bioreactoarelor în industria de biosinteză, în vederea alegerii celor mai potrivite pentru cultivarea microorganismelor aerobe, atunci când sunt cunoscute necesităţile de oxigen.

Notaţii :

h - înălţimea totală a bioreactorului, m;
H - înălţimea lichidului în bioreactor, m;
d - diametrul agitatorului, m;
hl - înălţimea de la fundul bioreactorului la agitator, m;
I - lăţimea şicanei, m;
n_d - număr de turbine;
N - turaţia agitatorului, rot/h;
Vs - viteza superficială a aerului, m/h ; V - volumul de operare, l;
P/V - consumul specific de putere la agitare, W/m^3;
$K_L a$ - coeficientul volumetric global de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă, h^{-1}.

Bibliografie

1. BANKS, G.T. Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology , **1**, Ed.Ellis Horwood, Chichester, 1977, p.170 .
2. COOPER, C.M., FERNSTROM, G.A., şi MILLER, S.A. Ind.Eng.Chem., 36, 1944, p.504.
3. RICHARDS, J.W., Progress in Industrial Microbiology, **3**, Ed.Heywood Ltd, Londra, 1961, p.141.
4. CALDERBANK, P.H., "Biochemical and Biological Engineering Science, **1**, Academic Press, Londra - New York, 1967, p.101.
5. RUSHTON, J.H., Chem.Eng.Progr., **47**, nr.3, 1951, p.485
6. MAGEARU, V., Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1988, p.180.
7. GLÜCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1971.

Intrat în redacţie : 27 II 1989

MIRCEA MARINESCU
CONSTANTIN DINU
ALEXANDRU CHISACOF

Influenţa vitezei şi schimbului de lucru mecanic asupra parametrilor de stare ai sistemului de curgere. I

C.Z.: 531.4

The paper presents the influence the speed and the mechanical work exchange play upon the state parameters values for an adiabatic transformation in case the flow cross section is maintained constant. Consequently the "dynamic" adiabatic line expresion in p-V coordinates is $pv^k [1 + k \frac{k-1}{k+1} M^2] = \text{constant}$. *The correction factor expression* $FC = 1 + K \frac{k-1}{k+1} M^2$ *depends on the Mach figure corresponding to the flow and agent adiabatic exponent*

Un proces termodinamic se numeşte adiabatic dacă în cursul său nu se schimbă căldură cu mediul exterior.

Pentru un sistem închis, considerat gaz ideal, care efectuează un astfel de proces, primul principiu al termodinamicii permite să se stabilească ecuaţiile transformării adiabate :

$$pv^k = \text{constant} \tag{1}$$

$$Tv^{k-1} = \text{constant} \tag{2}$$

sau :

$$\frac{p}{T^{\frac{k}{k-1}}} = \text{constant} \tag{3}$$

unde: $k = cp/cv$ (raportul căldurilor specific) este exponentul adiabatic al sistemului şi are expresia ;

p - presiunea, Pa;

T - temperatura absolută, K;

v - volumul specific, m^3/kg.

Lucrul mecanic tehnic specific, schimbat de sistem, într-un proces adiabatic are expresia :

$$l_{t_{1-2}} = -\int_1^2 v dp = h_1 - h_2 = \frac{k}{k-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2), \frac{J}{kg} \tag{4}$$

Pentru un sistem termodinamic deschis, se defineşte entalpia frânată :

$$h^* = h + \frac{w^2}{2}, \frac{J}{kg} \tag{5}$$

şi pe baza ei temperatura frânată :

$$T^* = T + \frac{w^2}{2\,cp}, \quad K \tag{6}$$

Prof.dr.ing. MIRCEA MARINESCU, ing. CONSTATIN DINU şi conf.dr.ing. ALEXANDRU CHISACOF, Univesitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

Presiunea frânată se defineşte apoi cu ajutorul relaţiei (3) :

$$p^* = p\left(\frac{T^*}{T}\right)^{\frac{k}{k-1}}, \text{ Pa} \tag{7}$$

Presiunea şi temperatura frânată, caracterizează energia potenţială maximă a fluidului în curgere şi se pot obţine considerând un proces reversibil în care întreaga energie cinetică a fluidului se transformă în lucru mecanic de comprimare şi la parametrii statici p şi T - corespunzători vitezei w, la parametrii frânaţi p^* şi T^* - corespunzători lui $w \neq 0$.

Ecuaţia de stare permite determinarea volumului specific corespunzător stării frânate:

$$v^* = \frac{RT^*}{p^*}, \quad \frac{m^3}{kg} \tag{8}$$

unde R, J / (kg.K) este constanta specifică a sistemului considerat.

Parametrii frânaţi ai curgerii sunt constanţi, numai dacă în proces, nu intervine frecarea şi nu are loc un schimb de lucru mecanic cu mediul exterior.

În prezent pentru determinarea parametrilor de stare şi a lucrului mecanic schimbat, pentru sistemele deschise, se folosesc aceleaşi relaţii (stabilite pentru sisteme închise) pentru cazul ideal, iar dacă se consideră frecarea se iau în calcul coeficienţi de pierderi (de viteză, de presiune) sau randamentele interne ale proceselor.

Astfel, pentru un proces lipsit de frecare, între două stări ale unui sistem adiabat, se admite relaţia :

$$p_2^* = p_1^* \left(\frac{T_2^*}{T_1}\right)^{\frac{k}{k-1}} \tag{9}$$

cu aceeaşi lege de compoziţie ca expresia (3) sau de forma (1 şi 2).

Adiabata în curgere, cu schimb de lucru mecanic

Se consideră un sistem adiabat în curgere staţionară, însoţit de schimb de lucru mecanic cu mediul exterior. Se admite că în orice secţiune, pe parcursul curgerii este valabilă relaţia (7) între parametrii statici şi frânaţi momentani, ecuaţia de stare putându-se scrie între parametrii statici sau frânaţi.

Primul principiu al termodinamicii, cu neglijarea energiei potenţiale de poziţie, are expresia diferenţială :

$$đq = đq_{ext} + đq_{int} = dh + wdw + đl_t + đl_{fr} \tag{10}$$

Relaţia este scrisă unidirecţional prin considerarea parametrilor medii într-o secţiune transversală : h-entalpia specifică, w-viteza de curgere, $đl_t$, $đl_{fr}$, $đq$ sunt schimburile elementare de lucru tehnic, de frecare şi respectiv de căldură. Termenul dq_{int} reprezintă " efectul termic" al proceselor şi în general $đq_{int} = đl_{fr}$. Cum pentru un proces adiabatic :

$$đq_{ext} = 0 \tag{11}$$

relaţia (10) se transformă în :

$$dh + wdw + dl_t = 0 \tag{12}$$

Considerând sistemul gaz ideal şi lucrul mecanic definit (4) se obţine succesiv :

$$\frac{kR}{k-1} dT + wdw - vdp = 0$$

şi :

$$k\frac{dT}{T} + (k-1)\frac{wdw}{RT} - (k-1)\frac{v}{RT}dp = 0 \tag{13}$$

Ecuaţia de stare se poate pune sub forma :

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} \tag{14}$$

şi înlocuind (14) în (13), rezultă :

$$k\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} + (k\text{-}1)\frac{wdw}{RT} - (k\text{-}1)\frac{dp}{p} = 0$$

sau:

$$\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v} + (k\text{-}1)\frac{wdw}{pv} = 0 \tag{15}$$

Se observă că pentru w = constant (dw=0) se obţine expresia diferenţială a adiabatei pentru sisteme închise, care conduce la ecuaţiile (2 şi 3). Aceasta înseamnă că pentru un proces izocinetic de curgere însoţit de schimb de lucru mecanic, este valabilă ecuaţia adiabatei sistemului închis.

Ecuaţia (15) este stabilită pe baza primului principiu al termodinamicii şi deoarece aceasta nu conţine explicit efectul frecării, rezultă că ea va fi valabilă indiferent dacă frecarea se manifestă sau nu.

Integrarea ecuaţiei

Se consideră două secţiuni de control 1 şi 2, conform schemei prezentate în figura 1. Singura ipoteză admisă este că între secţiunile de control considerate, lucrul mecanic tehnic se schimbă în mod continuu după legea $dl_t = -vdp$.

Pentru integrarea ecuaţiei diferenţiale (15) sunt necesare o serie de ipoteze suplimentare în vederea reducerii numărului de variabile independente şi anume : A = constant, v=constant, w=constant etc.

Menţinerea constantă a ariei transversale de curgere (A = constant)

Din ecuaţia de continuitate pentru regim permanent, rezultă :

$$\dot{m} = \frac{wA}{v} = \text{const.} \tag{16}$$

şi deci :

$$w = \frac{\dot{m}}{A} \cdot v = Bv, \text{ în care } B = \frac{\dot{m}}{A} = \text{const.} \tag{17}$$

Rezultă :

$$dw = Bdv$$
$$wdw = B^2vdv \tag{18}$$

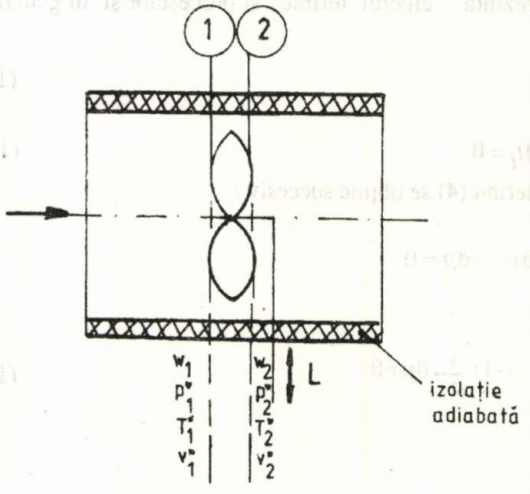


Fig.1. Sistem termodinamic în curgere adiabată

Folosind (18), ecuaţia diferenţială (16) devine :

$$\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v} + (k\text{-}1)\,B^2\frac{dv}{p} = 0 \qquad (19)$$

care prin considerarea lui "v " ca variabilă independentă este echivalentă cu :

$$v\frac{dp}{dv} + k \cdot p + (k\text{-}1)\,B^2 v = 0 \qquad (20)$$

Soluţia generală a acestei ecuaţii este :

$$p = \frac{\text{const.}}{v^k} - \frac{k\text{-}1}{k+1}\,B^2 v \qquad (21)$$

Relaţia (21) permite stabilirea ecuaţiei generale a transformării adiabate în curgere, pentru A = const :

$$pv^k + \frac{k\text{-}1}{k+1}\,B^2 v^{k+1} = \text{constant} \qquad (22)$$

În această ecuaţie poate fi pusă în evidenţă viteza de curgere în modul următor :

$$pv^k + \frac{k\text{-}1}{k+1}\,B^2 v^{k+1} = pv^k\left(1 + \frac{k\text{-}1}{k+1}\,B^2\frac{v}{p}\right) = pv^k\left(1 + \frac{k\text{-}1}{k+1}\,\frac{w^2}{v^2}\cdot\frac{v}{p}\right) = pv^k\left(1 + \frac{k\text{-}1}{k+1}\,\frac{w2}{RT}\right) = pv^k\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}\,M^2\right)$$

unde $M = w/a$ este numărul Mach al curgerii, iar $a = \sqrt{kRT}$, m/s este viteza sunetului ;ca urmare se obţine:

$$pv^k\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}\,M^2\right) = \text{const.} \qquad (23)$$

Cu ajutorul ecuaţiei de stare se pot obţine şi celelalte forme ale transformării :

$$Tv^{k\text{-}1}\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}M^2\right) = \text{const.} \qquad (24)$$

şi

$$\frac{p}{T^{\frac{k}{k\text{-}1}}\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}M^2\right)^{\frac{1}{k\text{-}1}}} = \text{const.} \qquad (25)$$

Considerând relaţia (7) între parametrii statici şi frânaţi, se obţin relaţii identice între parametrii frânaţi:

$$p^* \cdot v^*,\ T^* \cdot v^* \text{ şi } p^* \cdot T^* \cdot p^* v^{*k}\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}M^2\right) = \text{const.} \qquad (26)$$

$$T^* v^{*\,k\text{-}1}\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}M^2\right) = \text{const.} \qquad (27)$$

şi

$$\frac{p^*}{T^{*\frac{k}{k\text{-}1}}\left(1 + k\frac{k\text{-}1}{k+1}M^2\right)^{\frac{1}{k\text{-}1}}} = \text{const.} \qquad (28)$$

Se vor numi relaţiile (23, 24, şi 25) respectiv (26, 27, şi 28) ecuaţiile adiabatei dinamice şi după cum s-a precizat , acestea sunt aplicabile pentru curgerea cu sau fără frecare. În cazul ideal (fără frecare) relaţiile se aplică ca atare, iar dacă se consideră frecarea, trebuie adăugată o relaţie suplimentară care să exprime intensitatea pierderilor prin frecare.

Se constată că relaţiile (23, 24 şi 25), diferă de ecuaţiile (1, 2 şi 3) prin termenul :

$$FC = 1 + k\,\frac{k-1}{k+1}\,M^2 \qquad (29)$$

care se va numi "factor de corecţie".

În figura 2 se prezintă variaţia factorului de corecţie "*FC*" în funcţie de numărul Mach al curgerii pentru k=1,33, k = 1,4 şi k=1,67. Se observă că de la M = 0,65 corecţia introdusă de viteză depăşeşte 10 % şi creşte foarte mult pentru $M > 1$.

Dependenţa parametrilor frânaţi de viteză prin numărul Mach în relaţiile (26, 27 şi 28) este datorată faptului că situaţia analizată, la trecerea între două stări, o parte din energia cinetică se poate transforma sau rezultă din lucrul mecanic schimbat cu mediul exterior, ca are ca efect modificarea parametrilor frânaţi ai curgerii.

Pentru a se evidenţia influenţa mărimilor care intervin în ecuaţiile (23, 24 şi 25) (*p-v-M*, *T-v-M* sau *p-T-M*) este util ca reprezentarea transformărilor sistemelor deschise să fie făcută într-un sistem de exemplu triortogonal, criteriul Mach reprezentând a treia axă de coordonate (fig.3).

Schimbul de lucru mecanic cu mediul exterior

Primul principiu al termodinamicii permite determinarea globală a lucrului mecanic schimbat cu exteriorul cu ajutorul ecuaţiei (12) care devine succesiv :

$$dh^* + \delta l_t = 0$$

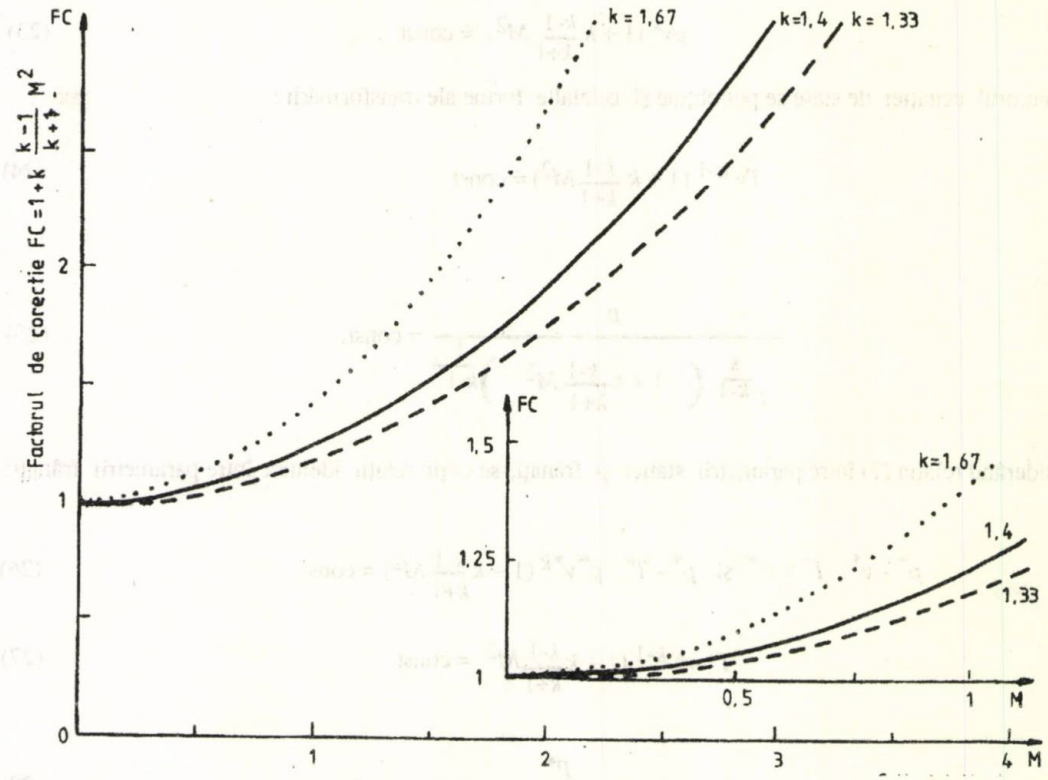


Fig.2. Variaţia factorului de corecţie *FC* în funcţie de numărul Mach al curgerii pentru diferite valori ale exponentului adiabatic k.

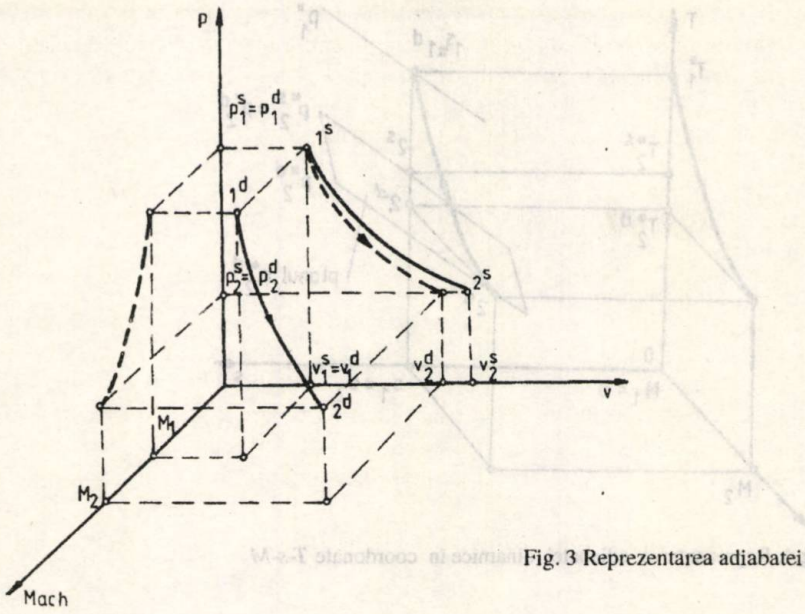


Fig. 3 Reprezentarea adiabatei dinamice în coordonate *p-v-M*

şi

$$l_{t_{1-2}} = -\int_1^2 dh^* = h_1^* - h_2^* = h_1 - h_2 + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2}$$

sau :

$$l_{t_{1-2}} = \frac{k}{k-1}(p_1v_1 - p_2v_2) + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2} \qquad (30)$$

Se determină în continuare lucrul mecanic schimbat, folosind relaţia de definiţie (4) şi ecuaţiile transformării (22), rezultă :

$$l^d_{t_{1-2}} = -\int_1^2 vdp = \frac{k}{k-1} \cdot \text{const.} \left(\frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_2^{k-1}} \right) + \frac{k-1}{k+1} B^2 \frac{v_2^2 - v_1^2}{2}$$

unde :

$$\text{const.} = p_1 v_1^k \left(1 + k\frac{k-1}{k+1} M_1^2\right) = p_2 v_2^k \left(1 + k \frac{k-1}{k+1} M_2^2\right)$$

şi

$$B = \frac{w_1}{v_1} = \frac{w_2}{v_2}$$

Deci expresia lucrului mecanic se poate transforma astfel :

$$l^d_{t_{1-2}} = \frac{k}{k-1}(p_1v_1 - p_2v_2) + \frac{k}{k-1} \cdot k\frac{k-1}{k+1}(p_1v_1M_1^2 - p_2v_2M_2^2) + \frac{k-1}{k+1} \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = \frac{k}{k-1}(p_1v_1 - p_2v_2) +$$

$$+ \frac{k}{k+1} \cdot (a_1^2 M_1^2 - a_2^2 M_2^2) + \frac{k-1}{k+1} \frac{w_2^2 - w_1^2}{2}$$

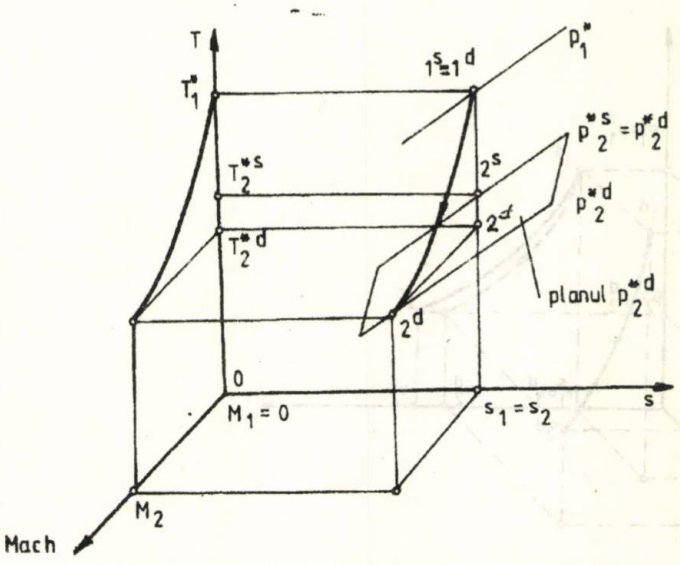


Fig.4. Reprezentarea adiabatei dinamice în coordonate *T-s-M*

sau :

$$l^d_{t_{1-2}} = \frac{k}{k-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2) + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2} \qquad (31)$$

Se constantă identitatea relaţiilor (31) respectiv (30) ceea ce confirmă valabilitatea ecuaţiilor (23, 24 şi 25).

Se compară în continuare parametrii de stare şi lucrul mecanic schimbat în cazul adiabatei statice (relaţiile 9 şi 16) cu mărimile corespunzătoare adiabatei dinamice (relaţiile 26, 27 şi 28 şi 31).

Se vor nota cu indice superior "*d*" mărimile determinate pentru adiabata dinamică şi cu indicele "*s*" cele obţinute pentru adiabata statică.

Dacă procesul de destindere desfăşurat între starea iniţială 1(p_1^*, T_1^*) pentru $w_1 \equiv 0$ ($M_1 \equiv 0$) şi starea finală 2 (p_2^*, T_2^*) se reprezintă într-un sistem de coordonate *T-s-M* (fig.4), rezultă că pentru cazul $p_2^{*s} = p_2^{*d}$, temperatura finală pentru adiabata dinamică $T_2^{*d} < T_2^{*s}$; aceasta reise din ecuaţia (28), ţinând cont că pentru orice număr Mach (M_2) factorul de corecţie $FC > 1$.

Lucrul mecanic produs de agentul în curgere (relaţia 30) este mai mare decât cel calculat pe baza adiabatei statistice.

Dacă se impune $T_2^{*d} = T_2^{*s}$, se obţine (pentru acelaşi lucru mecanic schimbat) :

$$p_2^{*d} > p_2^{*s}$$

Se poate deci afirma că utilizarea adiabatei statice conduce la un calcul acoperitor.

Pe baza unui raţionament asemănător se arată că pentru starea iniţială 1(p_1^*, T_1^*), $M_1 \equiv 0$ dacă se introduce lucru mecanic în sistem, atunci pentru acelaşi raport de comprimare p_2^*/p_1^*, în cazul dinamic se consumă un lucru mecanic mai mic în raport cu cel determinat pe baza adiabatei statice :

$$\left| l^d_{t_{1-2}} \right| < \left| l^s_{t_{1-2}} \right|$$

Dacă însă, pentru aceeaşi stare iniţială se introduce lucrul mecanic : $l^s_{t_{1-2}} = l^d_{t_{1-2}}$ atunci în cazul dinamic se obţine :

$$p_2^{*d} > p_2^{*s}$$

deci un raport de comprimare superior. Ca urmare, şi pentru comprimare, calculul pe baza adiabatei statice este acoperitor.

Concluzii

Din cele prezentate rezultă următoarele concluzii :

1. În cazul unui preoces adiabatic de curgere, forma ecuaţiilor care descriu procesul diferă de ecuaţia transformării adiabatice, stabilită pentru sistemele închise.

2. Factorul de corecţie FC devine important pentru procese realizate la numere Mach mai mari de 0,65 când abaterea parametrilor de statre depăşeşte 10 % (fig.2).

3. În general, determinarea lucrului mecanic pe baza ecuaţiilor adiabatei statice duce la un calcul acoperitor ; astfel în destindere în realitate (adiabata în curgere) se produce un lucru mecanic mai mare, iar în comprimare se consumă un lucru mecanic mai mic ($M_1 \cong 0$).

Diferenţa lucrului mecanic schimbat este sub 4 % pentru $M_2 \leq 0,4$.

Bibliografie

1. ZUCROW, M.J. şi HOFFMAN, J.D., Gas Dynamics, 1, Ed.John Wiley and Sons, New York, 1976.
2. ROTTY, R.M., Introduction to gas dynamics. Ed.John Wiley and Sons, New York, 1962.
3. ŞTEFĂNESCU, D., MARINESCU, M. şi GANEA, I., Termogazodinamică tehnică, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1986

Intrat în redacţie : 24 VII 1992

brevete

PROCEDEU ŞI INSTALAŢIE PENTRU HIDROGENAREA CATALITICĂ A NITRODERIVAŢILOR DE DIBENZIL

Brevet RO nr. 104 751

Int.Cl.^{5} : C 07 C 209/36

Invenţia se referă la un procedeu şi instalaţie pentru hidrogenarea catalitică a dinitroderivaţilor de dibenzil.

Procedeul conform invenţiei constă în formarea unui amestec de dinitrobenzil şi diaminobenzil în raport 1/3, care se introduce preîncălzit la 100^{0}C prin dispersare fină, după care sistemul eterogen gaz-lichid-solid se trece în zona de reacţie.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj: permite obţinerea de randamente superioare.

ALEXANDRU ŞTEFAN

Caracterizarea tranziţiei de la regimul laminar la cel turbulent de curgere pentru fluide nenewtoniene

C.Z. : 678 . 532 . 135

The paper presents a calculation method for the generalized parameter of the flow stability for the fluids having an Ostwald de Waele and Bingham type rheological behaviour, as a measure of transition from the laminar to the turbulent flow regime. The fact that the critical value of the generalized parameter for the flow stability is an unique criterion to evidentiate the transition, irrespective of the fluid rheological behaviour, is rendered evident. The method presented has a general character since it can be expanded to other rheological methods as well, when the flow characteristic mesures are known (flow-rate, average flow-rate, shear deformation rate and the volumetric flow-rate to pressure fall total relationship).

Curgerea fluidelor nenewtoniene poate avea loc în două regimuri diferite de curgere din punctul de vedere al structurii fizice a acestora: regimul laminar şi regimul turbulent. Existenţa acestor două regimuri de curgere a fost pusă în evidenţă de fizicianul englez Osborne Reynolds.

Curgerea laminară are un aspect uniform, în care diferitele straturi de fluid se mişcă paralel unele faţă de altele, fără ca elementele de fluid să se amestece între ele. Această curgere se poate caracteriza şi prin faptul că transferul de impuls în masa de fluid în curgere şi în contact cu suprafeţele ce delimitează spaţiul de curgere are loc printr-un mecanism exclusiv molecular. Definirea curgerii laminare prin paralelismul liniilor de curent cu direcţia de curgere este valabilă la scară macroscopică (moleculelor unui fluid fiindu-le proprii mişcările de vibraţie, rotaţie şi eventual translaţie).

Curgerea turbulentă are un aspect neuniform, în care elementele de fluid se amestecă între ele, şi se mişcă după traiectorii neregulate şi variabile în timp.

Vizualizarea curgerii în zona de tranziţie pune în evidenţă pete sau licăriri de turbulenţă despărţite de întinderi de curgere aproape laminară. Natura intermitentă a turbulenţei şi deosebirile esenţiale faţă de zonele adiacente de curgere laminară sunt caracteristice zonei de tranziţie între cele două regimuri de curgere.

Curgerea turbulentă trebuie să atingă un prag de intensitate pentru a se menţie individual, dacă o perturbaţie nu-şi atinge intensitatea necesară ea se amortizează şi dispare practic instantaneu.

Apariţia tranziţiei depinde de stabilitatea curgerii de bază. Curgerea este instabilă dacă o perturbaţie câştigă energie mai rapid decât o pierde prin disipare viscoasă. Un efect important al tranziţiei este creşterea disipării în canalul de curgere, adică a vitezei cu care energia mecanică a curgerii este diminuată prin frecarea din fluid.

Teoria stabilităţii hidrodinamice

Existenţa celor două regimuri de curgere ale unui fluid nenewtonian generează următoarea incertitudine probabilistică: care din cele două regimuri de curgere este cel mai probabil?. Se admite în general că turbulenţa apare ca o stare mai naturală, iar curgerea laminară apare numai când numărul Reynolds este atât de mic încât abaterea de la această curgere are tendinţa de amortizare. Apariţia turbulenţei, deci mecanismul de tranziţie de la curgerea laminară la cea turbulentă, constituie o problemă importantă pentru mecanica fluidelor reologice, problemă care până în prezent nu a fost rezolvată definitiv. Studiul stabilităţii hidrodinamice constituie o încercare de elucidare a acestui fenomen.

Teoria stabilităţii hidrodinamice are ca punct de plecare observaţia că regimul laminar corespunde unor condiţii idealizate şi că în orice fenomen fizic sunt prezente totdeauna fluctuaţii de a căror existenţă trebuie

Dr.ing. ALEXANDRU ŞTEFAN. Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

să se ţină seama. Experienţele sugerează că mărimile care caracterizează perturbaţia sunt mici în comparaţie cu mărimile care caracterizează curgerea laminară de bază. O curgere se numeşte de bază dacă este stabilă la o anumită perturbaţie sau după un anumit timp suficient de mare, perturbaţia se amortizează.

Cel mai mic număr Reynolds la care curgerea de bază este instabilă reprezintă numărul Reynolds critic. Numerele Reynolds critice obţinute prin aplicarea metodei energetice sunt însă mult diferite de cele obţinute pe cale experimentală.

Problemele care se pun la curgerea laminară a unui fluid nenewtonian privesc stabilirea distribuţiei vitezelor în secţiunea de curgere şi stabilirea corelărilor, care să permită calculul debitului volumetric şi al scăderii de presiune.

In cazul curgerii laminare, ecuaţiile de conservare a momentului liniar sunt rezolvate pentru curgerea stabilizată, izoterm-staţionară a unui fluid incompresibil, nenewtonian (cu caracteristici reologice independente de timp) printr-un canal cilindric cu secţiune liberă.

In multe cazuri [1] s-au obţinut relaţii specifice modelelor reologice care definesc comportarea reologică a fluidului nenewtonian şi caracteristicile geometrice ale spaţiului de curgere.

Se defineşte parametrul generalizat al stabilităţii curgerii:

$$Z = \frac{v_z R \rho \dot{\gamma}_{rz}}{\tau_R} \tag{1}$$

care este forma similară a numărului Reynolds exceptând comportarea reologică a fluidului, în care:

v_z este viteza de curgere, $m.s^{-1}$;

R -raza canalului, m;

ρ -densitatea fluidului, $kg.m^{-3}$;

$\dot{\gamma}_{rz}$-viteza de deformare prin forfecare , s^{-1};

τ_R-tensiunea de forfecare la peretele canalului, Pa.

Se vor analiza câteva modele reologice ale fluidelor în procesul de curgere printr-un canal cilindric cu secţiune liberă.

Modelul Ostwald de Waele sau legea puterii

Mărimile caracteristice din ecuaţia (1) sunt deduse în [1] şi au următoarele expresii:

$$v_z(r) = \frac{R}{\varepsilon + 1}\left(\frac{R\Delta p}{2mL}\right)^{\varepsilon}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^{\varepsilon+1}\right] . \tag{2}$$

$$\dot{\gamma}_{rz} = \left(\frac{\Delta p}{2mL}\right)^{\varepsilon} r^{\varepsilon}, \tag{3}$$

$$\tau_R = \frac{R\Delta p}{2L} . \tag{4}$$

Viteza medie de curgere are expresia:

$$\bar{v} = \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon + 3} v_0 = \frac{R}{\varepsilon + 3}\left(\frac{R\Delta p}{2mL}\right)^{\varepsilon} \tag{5}$$

Cuplând (1) - (5) se obţine parametrul generalizat al stabilităţii curgerii funcţie de raza curentă r:

$$Z = \frac{\varepsilon + 3}{\varepsilon + 1}(\varepsilon+3)^{1-n}\ \frac{\bar{v}^{2-n}\rho R^{n}}{m}\left(\frac{r}{R}\right)^{1/n}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^{(n+1)/n}\right] \tag{6}$$

Se pune condiţia de extrem pentru parametrul Z în raport cu raza adimensională (r/R), $dZ/d(r/R)=0$ şi se obţine succesiv :

$$r/R = \left[1/(n+2)\right]^{n/(n+1)}$$

$$Z_{max} = Re_G \frac{(3n+1)^2}{8n} \left(\frac{1}{n+2}\right)^{(n+2)/(n+1)} \quad (7)$$

în care numărul Reynolds generalizat are expresia:

$$Re_G = \frac{8\bar{v}^{2-n} D^n \rho}{m} \left(\frac{n}{6n+2}\right)^n \quad (8)$$

Condiţia de tranziţie a curgerii se obţine din ecuaţia (7) şi corespunde valorilor critice ale parametrului generalizat al stabilităţii curgerii, Z_{cr} şi ale numărului Reynolds, Re_{cr}:

$$Z_{cr} = Re_{cr} \frac{(3n+1)^2}{8n} \left(\frac{1}{n+2}\right)^{(n+2)/(n+1)} \quad (9)$$

Pentru $n=1$ cazul fluidului newtonian, valoarea critică a numărului Reynolds este $Re_{cr} = 2300$ şi din ecuaţia (9) se determină valoarea critică a parametrului Z_{cr}:

$$Z_{cr}\Big|_{n=1} = 2300 \frac{(3n+1)^2}{8n} \left(\frac{1}{n+2}\right)^{(n+2)/(n+1)}\Bigg|_{n=1} = 2300 \cdot \frac{2}{3\sqrt{3}} = 885. \quad (10)$$

Numărul Reynolds critic pentru fluidul Ostwald de Waele are expresia:

$$Re_{cr} = Z_{cr}\Big|_{n=1} \cdot \frac{8n}{(3n+1)^2} (n+2)^{(n+2)/(n+1)} = 885 \cdot \frac{8n}{(3n+1)^2} (n+2)^{(n+2)/(n+1)} \quad (11)$$

Se constată că $Z_{cr} = 885$ este acelaşi indiferent de regimul de curgere, laminar sau turbulent. Pentru delimitarea regimurilor de curgere, localizarea tranzaţiei, se calculează Re_{cr} cu ecuaţia (11), se calculează Re_G cu ecuaţia (8) şi se compară cele două valori obţinute, dacă $Re_G < Re_{cr}$, regimul de curgere este laminar, dacă $Re_G > Re_{cr}$, regimul de curgere este turbulent.

Numărul Reynolds generalizat scris sub forma:

$$Re_G = \frac{\bar{v} D \rho}{\eta_{ef}} \quad (12)$$

pune în evidenţă expresia viscozităţii efective:

$$\eta_{ef} = m \left(\frac{8\bar{v}}{D}\right)^{n-1} \left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n \quad (13)$$

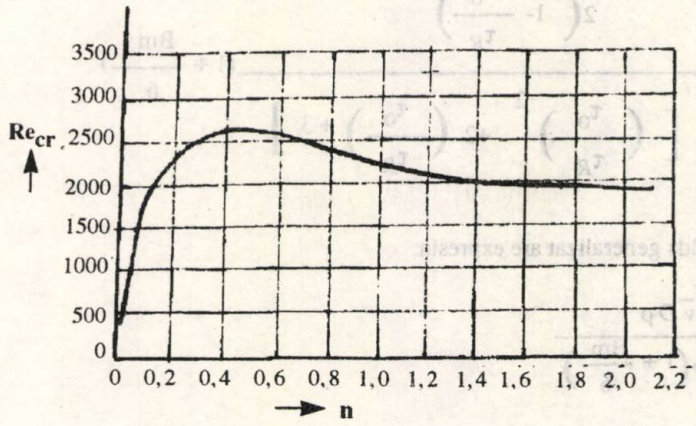


Fig.1. Variaţia numărului Re_{cr} funcţie de indicele de curgere

Conform ecuaţiei (11) numărul Reynolds critic este funcţie de indicele de curgere. O analiză a acestei relaţii evidenţiază valoarea maximă a numărului Reynolds, $Re_{cr,max} = 2625$ pentru $n = 0,416$, (fig.1).

Modelul Bingham

Mărimile din ecuaţia (1) specifice modelului Bingham sunt deduse în [2] şi au următoarele expresii :

$$v_z(r) = \frac{R\,\tau_R}{2\eta_0}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^2 - 2\,\frac{\tau_0}{\tau_R}\left(1-\frac{r}{R}\right)\right], \tag{14}$$

$$\dot{\gamma}_{rz} = \frac{\tau_R}{\eta_0}\left(\frac{r}{R} - \frac{\tau_0}{\tau_R}\right) \tag{15}$$

Viteza medie de curgere are expresia:

$$\overline{v} = \frac{R\,\tau_R}{12\eta_0}\left(1-\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)^2\left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)^2 + 2\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right) + 3\right] \tag{16}$$

şi a fost dedusă din ecuaţia Reiner-Buckingham. Parametrul generalizat al stabilităţii curgerii funcţie de raza curentă , r, devine:

$$Z = \frac{R^2\,\rho\,\tau_R}{2\eta_0^2}\left(\frac{r}{R} - \frac{\tau_0}{\tau_R}\right)\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)\left(1-\frac{r}{R}\right)\right] \tag{17}$$

Din condiţia de extrem pentru parametrul Z în raport cu raza adimensională (r/R) rezultă:

$$\frac{r}{R} = \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}}\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right) \tag{18}$$

$$Z_{max} = Re_G \frac{2\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_R}\right)}{\sqrt{3}\left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)^2 + 2\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right) + 3\right]}\left(1 + \frac{Bm}{6}\right) \quad (19)$$

în care numărul Reynolds generalizat are expresia:

$$Re_G = \frac{\bar{v} D \rho}{\eta_0\left(1 + \frac{Bm}{6}\right)} \quad (20)$$

Condiţia de tranziţie a curgerii se obţine din ecuaţia (19) şi corespunde valorilor critice ale parametrului generalizat al stabilităţii curgerii, Z_{cr} şi ale numărului Reynolds, Re_{cr} :

$$Z_{cr} = Re_{cr} \frac{2\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_R}\right)}{\sqrt{3}\left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)^2 + 2\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right) + 3\right]}\left(1 + \frac{Bm}{6}\right) \quad (21)$$

Pentru $\tau_0 = 0$, cazul fluidului newtonian, valoarea critică a numărului Reynolds este $Re_{cr} = 2300$ şi din ecuaţia (21) se determină valoarea critică a parametrului Z_{cr}:

$$Z_{cr}\Big|_{\tau_0 = 0} = 2300 \frac{2}{3\sqrt{3}} = 885 \quad (22)$$

Numărul Reynolds critic pentru fluidul Bingham are expresia:

$$Re_{cr} = Z_{cr}\Big|_{\tau_0 = 0} \frac{2\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_R}\right)}{\sqrt{3}\left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)^2 + 2\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right) + 3\right]}\left(1 + \frac{Bm}{6}\right) =$$

$$= 885 \cdot \frac{2\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_R}\right)}{\sqrt{3}\left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)^2 + 2\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right) + 3\right]}\left(1 + \frac{Bm}{6}\right) \quad (23)$$

sau $Re_{cr} = 885\, f\left(\frac{\tau_0}{\tau_R}\right)$

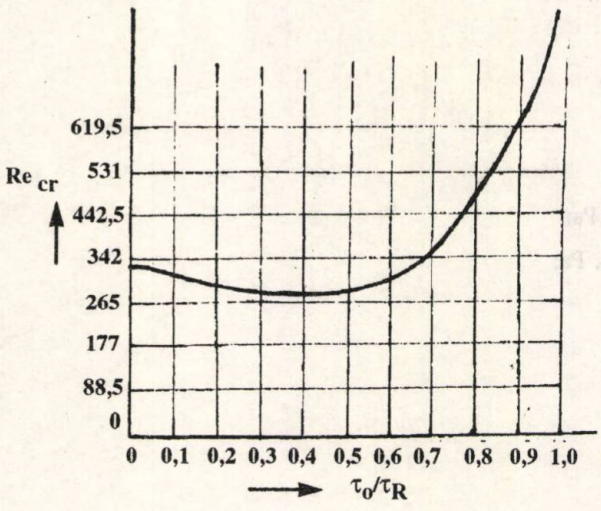


Fig.2. Variaţia numărului Re_{cr} funcţie de tensiunea de forfecare adimensională.

Pentru delimitarea regimurilor de curgere, localizarea tranziţiei, se calculează Re_{cr} cu ecuaţia (23), se calculează Re_G cu ecuaţia (20) şi se compară cele două valori.. Numărul Reynolds generalizat scris sub forma ecuaţiei (12) pune în evidenţă expresia viscozităţii efective:

$$\eta_{ef} = \eta_0 \left(1 + \frac{Bm}{6} \right) \qquad (24)$$

Conform ecuaţiei (23) numărul Reynolds critic este funcţie de tensiunea de forfecare adimensională τ_0/τ_R. O analiză a acestei relaţii evidenţiază valoarea minimă a numărului $Re_{cr} = 285$ pentru $\tau_0/\tau_R = 0,40$ (fig. 2).

Concluzii

Valoarea critică a parametrului generalizat al stabilităţii curgerii este un critertiu unic de evidenţiere a tranziţiei de la regimul laminar la cel turbulent de curgere, indiferent de comportarea reologică a fluidului nenewtonian. S-au selectat aceste două modele reologice, deoarece au permis o soluţie analitică a numărului Reynolds critic. In literatură [3,4] se prezintă diagrame de calcul al tranziţiei de la un regim de curgere la celălalt, însă în toate cazurile trebuie verificat regimul de curgere funcţie de valoarea numărului Reynolds critic. Metoda prezentată în lucrare poate fi extinsă şi în alte modele reologice.

Notaţii

m - indicele de consistenţă, $Pa.s^n$;
n - indicele de curgere;
r - rază curentă în spaţiul de curgere, m;
$\bar{v}$ - viteza medie de curgere, $m.s^{-1}$;
v_0 - viteza maximă de curgere, m.s-1;
v_z - viteza curentă de curgere, $m.s^{-1}$;
Bm - numărul Bingham;
D - diametrul canalului cilindric, m;
L - lungimea canalului cilindric, m;
R - raza canalului cilindric, m;

Re - numărul Reynolds;
Z - parametrul generalizat al stabilității curgerii;
$\dot{\gamma}_{rz}$ - viteza de deformare prin forfecare, s^{-1};
Δp - căderea de presiune în lungul canalului, Pa;
ε - inversul indicelui de curgere;
η - viscozitate, Pa.s;
ρ - densitatea fluidului, $kg.m^{-3}$;
τ_0 - tensiunea de forfecare la pragul de curgere, Pa;
τ_R - tensiunea de forfecare la peretele canalului, Pa;

Indici
max - maxim;
G - generalizat;
cr - critic;
ef - efectiv

Bibliografie

1.MIHAIL, R. şi ŞTEFAN, Al., Simularea proceselor de prelucrare a polimerilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989
2.JINESCU, G., Procese hidrodinamice şi utilaje specifice în industria chimică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983
3.REYNOLDS, A.J., Curgeri turbulente în tehnică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982
4. WASP, E.J., KENNY, J.P. şi GANGHI, R.L., Solid-Liquid Flow Slurry Pipeline Transportation, Trans. Tech. Publications, Clausthal, Germany, 1979

Intrat în redacţie: 18 II 1991

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A TRIETILFOSFATULUI

Brevet RO nr. 105 106

Int.Cl. ^{5} 07 F 9/09

Procedeul se referă la obţinerea trietilfosfatului.

In principal, are loc dozarea oxiclorurii de fosfor peste un exces molar de alcool etilic, neutralizarea acidului clorhidric rezultat cu un hidroxid alcalin, separarea esterului brut din amestecul de reacţie făcându-se prin salifiere. Esterul brut (randament peste 80 %) se purifică apoi în funcţie de utilizarea produsului finit, ca solvent, plastifiant, catalizator, stabilizator sau reactiv.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj.

- permite obţinerea produsului în condiţiile unei coroziuni reduse şi a unei fiabilităţi tehnologice deosebite.

MARKETINGUL - INSTRUMENT DE ADAPTARE COMPLEXĂ LA SCHIMBĂRILE MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR-CONCEPTE DE BAZĂ, METODOLOGII ŞI TEHNICI

I. Aspecte generale privind marketingul

1. Conţinutul noţiunii de marketing

Marketingul este arta de a pune în lucru, pe baze ştiinţifice şi de a coordona toate activităţile care concură într-o întreprindere, în conformitate cu obiectivele sale fundamentale, la crearea, promovarea şi distribuţia produselor, serviciilor şi informaţiilor, în vederea satisfacerii cererii prezente sau viitoare a consumatorilor.

Marketingul reprezintă ansamblul de activităţi, acţiuni, metode şi mijloace desfăşurate de către o întreprindere, în conformitate cu scopul existenţei sale pentru crearea, promovarea şi distribuţia produselor şi serviciilor, în conformitate cu cerinţele pieţei pentru obţinerea de profit.

Diferenţierea, delimitarea dintre vânzare şi marketing constă în :

- *vânzarea* : reprezintă simpla desfacere a mărfurilor, pornind de la interesul imediat: transformarea mărfii în bani;
- *marketing* : activitatea complexă care urmăreşte desfacerea mărfurilor în scopul satisfacerii cerinţelor consumatorului, dezvoltarea acesteia prin crearea produselor, modernizarea acestora şi organizarea livrării în condiţiile realizării scopului de bază al întreprinderii - beneficiul.

Deci, marketingul urmăreşte cunoaşterea potenţialului pieţei actuale şi viitoare pentru adaptarea producţiei la nevoile consumatorilor în scopul obţinerii de beneficii, prin conceperea, promovarea şi distribuţia bunurilor şi serviciilor către consumatori.

Marketingul reprezintă:

a/ Ansamblul de activităţi şi acţiuni desfăşurate pentru:
- cunoaşterea nevoilor pieţei;
- adaptarea producţiei la aceste nevoi;
- organizarea celor mai adecvate mijloace de pătrundere, menţinere sau promovare a produselor, devenind un instrument de fundamentare a deciziilor de către factorii de decizie;

b/ Conceptul fundamental, optica economică nouă, modul nou de gândire, care orientează şi desfăşoară producţia potrivit necesităţilor consumatorilor.

2. Factorii care determină necesitatea marketingului

2.1. Schimbarea fundamentală a raportului dintre consumator şi producător, dintre cerere şi ofertă, în favoarea primelor, acestea dirijând, determinând în favoarea lor producţia, caracteristicile acesteia şi impunându-i nivele de competitivitate tot mai severe.

2.2. Extinderea şi ritmul progresului tehnic contemporan care determină/impune reducerea perioadei de timp dintre efectuarea unei descoperiri sau inovaţii şi transformarea acesteia într-o tehnologie de producţie sau într-un produs comercializabil.

2.3. Aplicarea calculatoarelor electronice şi a mijloacelor moderne ale informaticii stimulează metodele tot mai perfecţionate de marketing şi planificare.

3. Principiile marketingului

3.1. Prioritatea consumatorului în raport cu produsul;
3.2. Atenţie deosebită pieţelor: pătrunderii, creării sau menţinerii şi perfecţionării;
3.3 Arta de a şti să comunici;
3.4 Diferenţierea produselor;
3.5. Acordarea priorităţii faptelor;
3.6.Cunoaşterea, prevenirea şi stăpânirea evenimentelor;
3.7. Stimularea şi întreţinerea inovării;
3.8. Coordonarea mijloacelor de acţiune şi dorinţa de reuşită;
3.9. Prioritatea profitului.

II. Metode, tehnici şi sisteme utilizate în marketing

Activitatea de marketing se concretizează în :

a/ documente: studii, analize, rapoarte;
b/ acţiuni;
c/ consecinţe.

1. Metode şi tehnici

Principalele metode şi tehnici utilizate în marketing sunt:

- studiile conjuncturale;
- studiile de piaţă;
- sondajele;
- anchetele;
- panelele;
- testele psiho-sociologice şi cercetările motivaţionale.

1.1 Studiile

Literatura de specialitate deosebeşte studiile din cadrul marketingului după cum urmează:

a/ Studiul de conjunctură este o cercetare a situaţiei pieţei unui produs sau grupe de produse la un moment dat, la nivel micro sau macroeconomic, având o aplicabilitate mică în durată, nu mai mare de un an, reprezentând o activitate tactică şi un instrument operativ în luarea de decizii la diferite trepte ierarhice;

b/ Studiul de prospectare este o cercetare superioară studiului de conjunctură şi conţine în plus date şi indicaţii ale posibilităţilor de plasare a produselor pe zone sau pieţe unde se pot vinde avantajos produsele;

c/ Studiul de piaţă se elaborează pentru o anumită piaţă distinctă (ţară), adâncind şi particularizând diferite aspecte la specificul unei anumite pieţe, care impune

cerinţe specifice: constructiv, funcţional, estetic etc., care vor determina reproiectarea şi fabricarea în conformitate cu cerinţele acesteia;

d/ Studiul de marketing, forma superioară a activităţii de marketing, are la bază precedentele etape, oferind în plus:

- căile şi mijloacele de adaptare la cerinţele pieţei;
- căile şi mijloacele de pătrundere, menţinere sau dezvoltare a pieţei;
- cele mai bune soluţii de satisfacere a binomului costuri/preţ cu beneficii.

În figura 1 este prezentată interdependenţa dintre cele patru forme de studii întâlnite în activitatea de marketing.

1.2. Sondajele

Constituie una din metodele cele mai utilizate în cercetarea necesităţilor, gusturilor şi preferinţelor consumatorilor, în estimarea parametrilor de caracterizare a consumurilor sau verificarea unor ipoteze statistice.

Efectuarea unui sondaj de calitate impune respectarea următoarelor condiţii:

- cunoaşterea perfectă a obiectivului urmărit;
- alegerea eşantionului;
- determinarea gradului de eficienţă.

Fazele efectuării sondajului sunt:

- întocmirea chestionarului;
- realizarea validităţii chestionarului;
- verificarea validităţii chestionarului ;
- realizarea sondajului propriu-zis;
- verificarea răspunsurilor;
- analiza rezultatelor;
- raportul final;
- decizia pe care o ia conducerea pe baza informaţiilor puse la dispoziţie de sondaj.

1.3 Anchetele

Reprezintă o metodă de studiere şi investigare a pieţei prin care se obţin date primare cu privire la comportamentul consumatorului faţă de produs, precum şi a produsului pe piaţă prin :

- observarea directă a consumatorilor;
- consultarea consumatorilor, distribuitorilor, agenţilor, clienţilor etc.;
- toate concretizându-se într-un raport de anchetă.

1.4. Panelele

Reprezintă o sursă de obţinere a informaţiilor referitoare la urmărirea în timp a comportamentului consumatorilor faţă de produsul analizat sau grupa de produse analizate, determinarea gradului de penetraţie şi stabilitate a produsului pe piaţă, rolul pe care îl poate juca o marcă, fie de fabricaţie, fie de comerţ în vânzarea produselor.

Furnizează informaţii asupra tendinţelor de modificare a opiniilor manifestate de consumatori, intenţiile de cumpărare a unui anumit produs în raport cu altele existente pe piaţă etc.

Panelele se realizează cu aceleaşi colectivităţi, care îndeplinesc următoarele condiţii:

- constituie un eşantion reprezentativ;
- componenţii prezintă la intervale fixe informări

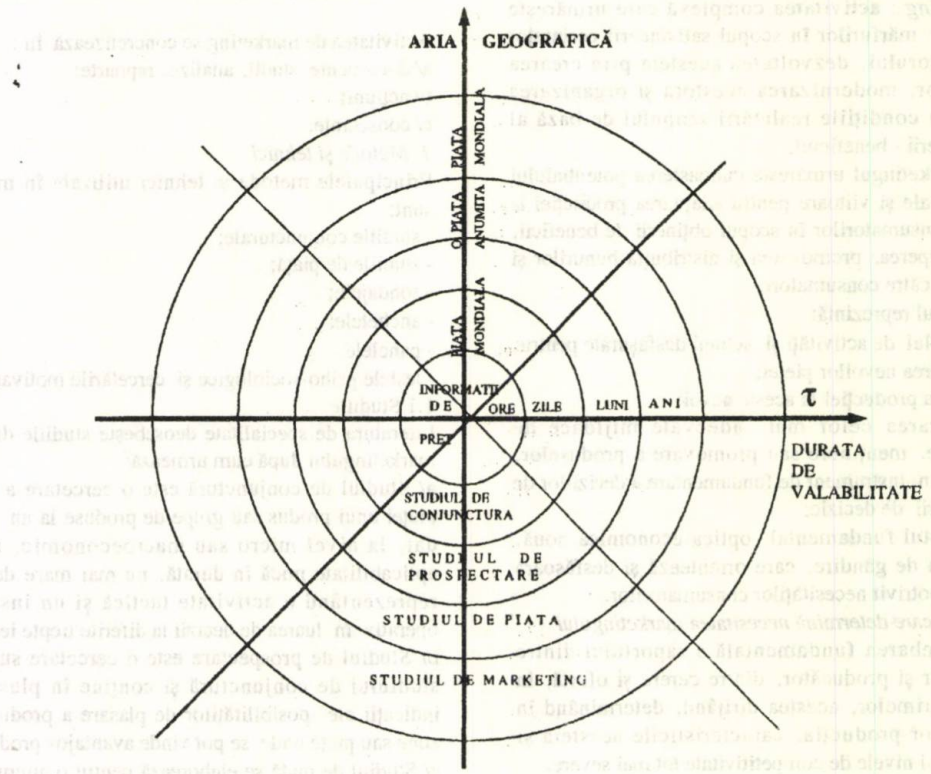


Fig.1. Interdependenţa studiilor în marketing

privind cumpărările efectuate;
- colaborează în mod voluntar pe bază de fidelitate şi conştiinţă.
Permite determinarea constantei sau variaţiilor de comportament ale uni client/consumator sau grupe faţă de un produs/grupă de produse sau marcă.
Este aplicat în special pentru bunurile de larg consum.
1.5. Testele şi anchetele psiho-sociologice şi cercetările şi studiile motivaţionale
Testele psiho-sociologice se utilizează pentru culegerea de informaţii referitoare la semnificaţia psihologică a produselor pentru consumatori, relaţiile consumatori-produse pe piaţă ca şi a motivaţiilor şi factorilor care frânează actul cumpărării.

Studiile motivaţionale realizează o cercetare calitativă a pieţei în care scop se cercetează: venitul şi puterea de cumpărare, semnificaţia caracteristicilor produselor pentru consumator etc. care formează, motivează şi orientează gusturile, preferinţele şi obiceiurile de consum.

2. Sistemul informaţional
2.1. Importanţa sistemului informaţional;
2.2 Surse de informaţii:
a/ Surse de informaţii primare
- fapte: obţinute prin simpla observare;
- opinii;
- motive;
b/ Surse de informaţii secundare
- date interne de informare:
  - dări de seamă;
  - rapoartele delegaţiilor (nevoi, necesităţi, volumul producţiei, consumatori, amplasare, surse de aprovizionare, preţuri, probleme specifice zonei sau regiunii etc.)
  - rapoartele agenţiilor comerciale;
  - informările Camerei de Comerţ;
  - informările institutelor de cercetare şi proiectare;
  - dările de seamă şi rapoartele societăţilor mixte din România;
  - rapoartele de vânzare-cumpărare.
- date externe :
  - literatura de specialitate;
  - periodicele;
  - programele de dezvoltare;
  - cotaţiile de bursă;
  - datele statistice: naţionale, internaţionale sau ale unor organizaţii regionale (ex.: CEE etc.);
  - statisticile vamale;
  - studii elaborate de diverse firme;
  - dările de seamă şi rapoartele societăţilor din străinătate.

III. Marketingul de export

1. Obiectivele programului
În general, un program de marketing are unul din următoarele obiective:
- lansarea unui produs nou ;
- susţinerea produselor existente pe piaţă sau nou lansate;
- impulsionarea vânzărilor la produsele lansate.

Pe linia lansării de produse noi, se pot stabili obiective ca:
- introducerea de produse noi pe pieţe noi ;
- creşterea aportului valutar al exportului prin cucerirea de noi segmente pe o piaţă cu un produs nou;
- creşterea rentabilităţii exportului unei game de produse prin completarea ei cu produse noi.
În direcţia vânzării de produse deja lansate, obiectivele pot fi :
- menţinerea nivelului de vânzări pe o piaţă, prin cucerirea de noi segmente;
- menţinerea cercului de clienţi, prin adaptarea ofertei la noile cerinţe;
- creşterea încasărilor valutare, prin mărirea vânzărilor către clienţii tradiţionali;
- creşterea încasărilor, prin cucerirea de noi segmente de piaţă.

2. Strategii de promovare
2.1. Strategia produsului
a/ Politica produselor existente;
b/ Politica produselor moi.
2.2 Strategia de preţ
Preţurile de export se stabilesc în funcţie de:
a/ cheltuielile de producţie;
b/ raportul cerere-ofertă:
  - strategia preţului înalt;
  - strategia preţului foarte scăzut de introducere;
  - strategia preţului de echilibru
2.3 Tehnici de promovare
- propaganda;
- publicitatea - transformă dorinţa de a poseda şi folosi marfa în cauză şi decizie de cumpărare;
- reclama;
- relaţiile publice;
- cointeresarea cumpărătorilor;
- utilzarea de reţele, canale de distribuţie adecvate (alegerea şi selecţionarea, scurtarea, amenajarea, întreţinerea etc.).
În tabelul 1 se prezintă prin comparaţie spiritul de marketing şi spiritul tradiţional în activitatea unei întreprinderi.

IV. Marketingul în chimie

1. Aspecte generale
Esenţial în activitatea de marketing este faptul că el începe şi se termină cu consumatorul de produse, servicii sau informaţii.

Consumatorul, persoană fizică sau întreprindere, trebuie:
- analizat;
- studiat;
- cercetat;
- vizitat;
deoarece pentru el se fabrică produsele, el le comandă, lui i se livrează şi el le plăteşte.

De nevoile, dorinţele şi preferinţele consumatorului, de puterea sa de cumpărare şi de capacitatea sa de consum trebuie să se ţină seama, atât la programarea producţiei, cât şi la luarea deciziilor pentru desfacerea produselor fabricate.

Tabelul 1

PREZENTAREA COMPARATIVĂ A SPIRITULUI DE MARKETING ŞI A SPIRITULUI TRADIŢIONAL ÎN ACTIVITATEA UNEI ÎNTREPRINDERI

1. Grija de a reuni fapte	Obişnuinţa de a trăi impresii
2. Mai ales fapte externe despre piaţă	Mai ales fapte interne, fapte de vânzări
3. Permiţând prevederea viitorului care se pregăteşte	Relativi în ceea ce priveşte trecutul întreprinderii
4. Studiind şi decelând oportunităţile, plecând de la ele	Adunându-le pentru controlul trecutului
5. Pentru a le obţine, se consimt investiţii importante	Se ezită în a depune bani pentru
6. Se tinde la înfăptuirea lucrurilor aşa cum au fost prevăzute	Se acţionează mişcare după mişcare la ceea ce se întâmplă
7. Oamenii sunt consideraţi în funcţie de potenţialul lor	Oamenii sunt apreciaţi după relaţiile personale afective
8. Se gândesc "segmente" ale pieţei	Se gândeşte întreaga piaţă
9. Se gândeşte piaţa nouă	Se gândeşte piaţa stabilă
10. Se gândeşte la consumator şi nevoile sale	Se gândeşte la producţie şi cerinţele acesteia
11. Se gândeşte la noi consumatori	Se gândeşte la clienţii deja cunoscuţi
12. Se gândeşte la evoluţia nevoilor	Se gândeşte la perenitatea nevoilor
13. Se consideră produsele ca mijloace justificate de piaţă	Se consideră produsele existente ca motive ale existenţei întreprinderii
14. Se gândeşte la prezentări diferite ale produselor existente(marcă, ambalaj etc.) pentru a le face a fi preferate şi pentru a orienta alegerea	Caracteristicile tehnice şi ale preţului sunt gândite numai ca elemente ale alegerii consumatorilor
15. Se gândeşte la facilitarea stocării etc. pentru că totul este important şi perfecţionabil	Nu se îngrijeşte nimeni de aceste detalii considerate secundare
16. Se gândeşte la producerea a ceea ce are şansă în a se vinde	Se caută vânzarea a ceea ce este produs
17. Se contribuie la definitivarea produselor noi	Se gândeşte mai ales la distribuirea vechilor produse
18. Se caută şi persoanele care nu sunt clienţi, dar care pot deveni în perspectivă	Se mulţumesc cu clienţii deja cunoscuţi
19. Se preocupă de utilizarea finală a produsului	Se preocupă mai mult de distribuire decât de utilizarea finală
20. Se are în vedere grija profitului	Se preocupă mai ales de volum şi cifre de afaceri
21. Există preocuparea elaborării unor programe prealabile precise (cine ce face, când, cum)	Se prevede puţin; responsabilităţile sunt adesea confuze şi foarte vagi
22. Echipa este considerată ca un mijloc de a coordona	Echipa este considerată ca o finalitate în sine.

Una din principalele activităţi din cadrul marketingului o constituie studiul pieţei, care pentru industria chimică se ocupă mai ales cu produsele destinate industriei. Un asemenea studiu cuprinde informaţii detaliate şi precise privind:
- dimensiunile pieţei;
- cantităţile, preţurile, calitatea, ambalajele etc.

Un studiu de piaţă mai cuprinde:
- caracterizarea delimitărilor geografice ale pieţei;
- estimarea consumului final, indicând, pe cât posibil, fiecare beneficiar potenţial.

Are un caracter permanent pentru a furniza decidenţiilor toate informaţiile privind schimbările care intervin pe parcurs.

Studiul pieţei produselor chimice cuprinde următoarele faze:
- culegerea informaţiilor;
- verificarea şi sintetizarea informaţiilor într-un raport logic;
- folosirea acestor informaţii pentru întocmirea unui plan de acţiune sau pentru elaborarea unor recomandări speciale.

Efectuarea unui studiu al pieţei în industria chimică se face cu ajutorul unui colectiv interdisciplinar de ingineri şi chimişti, economişti, psihologi, specialişti în ştiinţe sociale etc.

Studiul pieţei produselor chimice începe din faza de proiectare a capacităţilor de producţie şi continuă atâta vreme cât aceasta rămâne în funcţiune. Aceste cerinţe sunt determinate de dezvoltarea rapidă a acestei ramuri şi a acelora cu care se întrepătrunde: petrolul, metalurgia, energetica etc. Această dezvoltare rapidă determină pe clienţii şi furnizorii industriei chimice ca şi structura însăşi a acesteia să fie în continuă schimbare.

În aceste condiţii, întreprinderile chimice, producţia acestora se află frecvent în faţa unor pieţe necunoscute care trebuie cercetate printr-un studiu corespunzător de piaţă, care să furnizeze datele necesare, în vederea determinării dimensiunilor, formei, structurii şi amplasării viitoarelor capacităţi de producţie.

Studiul pieţei produselor chimice constituie baza programării de perspectivă, determinându-se în acest mod preferinţele beneficiarilor pe o anumită perioadă de timp. Un astfel de studiu permite reducerea riscurilor în promovarea unor noi investiţii, evidenţiind posibilităţile unor soluţii alternative.

Studiul pieţei foloseşte diverse metode de prognoză (previziune) pe termen scurt sau lung. Previziunile se referă atât la volumul vânzărilor, cât şi la evoluţia viitoare a cererii de consum, a preţurilor, cât şi a altor caracteristici.

Elaborarea previziunilor în cadrul studiilor de piaţă se face cu :
- metode nenumerice;
- metode matematice - analiza input-output;
  - extrapolarea;
  - calcule probabilistice

2. Clasificarea principalelor domenii de cercetare şi aplicare a marketingului în industria chimică

A. Produse existente pentru pieţe existente

a/ Caracteristicile marketingului
- analiza principalilor consumatori ai produsului respectiv;
- considerarea principalilor furnizori pentru consumul final specific; selecţionarea furnizorilor se face ţinând seama de factori/cerinţe speciale ale serviciilor tehnice, relaţiile de preţuri, legislaţii naţionale etc.
- evaluarea importanţei distribuitorilor; se compară locul şi ponderea acestora în raport cu vânzarea directă;
- existenţa convenţiilor dintre producători şi consumatori;
- determinarea metodelor de lucru ale producătorilor specifici locali.

b/ Ambalarea, distribuirea şi transportul
- preferinţele ambalării produselor;
- modul de transport: pe apă, pe calea ferată sau auto strâns legat de facilităţile locale sau de preluare ale consumatorului;
- amplasarea locurilor de depozitare;
- tarifele de transport.

c/ Specificaţiile de produse (tehnice)
- specificaţii tehnice ale producătorilor existenţi;
- specificaţii privind cerinţele de calitate şi schimbările care se anticipă;
- cerinţele privind serviciile după vânzare;
- categoriile de probleme specifice fiecărui client: referitoare la sortiment, utilizare, calitate etc.

d/ Preţurile
- date la preţurile practicate pe plan intern, specifice pieţei respective, cât şi pe plan extern, pe pieţele înconjurătoare şi altele;
- date referitoare la tendinţele evoluţiei preţurilor;
- limite, bariere, taxe şi alte condiţii care afectează obţinerea unor preţuri cât de mari posibile.

B. Produse existente pentru pieţe noi

Găsirea unor pieţe noi pentru o serie de produse existente este una din activităţile grele puse în faţa cercetătorului de marketing. Realizarea unor astfel de deziderate impune:
- cunoaşterea tendinţelor macroeconomice, care să influenţeze nevoile şi poziţiile consumatorului;
- cunoaşterea condiţiilor în care un produs existent poate fi acceptat pe o piaţă nouă, care anterior a utilizat produse similare sau nu a utilizat deloc astfel de produse;
- în ce condiţii se poate lua parte la concurenţă sau dacă trebuie făcute anumite eforturi şi sacrificii referitoare la calitate, preţ etc.
- ce elemente componente ale preţului pot plasa mai bine produsele în locul altora;
- ce condiţii sau facilităţi practică concurenţa;
- ce alte căi ascunse sau mai puţin legale sunt utilizate pentru pătrunderea sau menţinerea pe piaţă (comisioane, cadouri etc.).

C. Produse noi pentru pieţe existente

Fabricarea de produse noi pentru pieţe deja existente are la bază două surse :

a/ fabricarea unui produs nou după cercetări proprii sau cumpărate, de plasare pe pieţele existente prin analogie

sau extrapolare ; iar marketingul are sarcina să stabilească condiţiile

b/ cercetătorii de marketing prezintă sugestii şi informaţii referitoare la noi produse necesare consumatorilor finali, ceea ce înseamnă că au în prealabil piaţa asigurată.

În situaţia în care se pune la punct în laborator un produs, se cer studiate următoarele probleme:

. cât de largi sunt pieţele deservite de produsele respective şi cât de repede cresc, dacă ating saturaţia etc.;

. caracteristicile preţ/performanţe ale produselor concurente posibile;

. care sunt avantajele/dezavantajele;

. caracteristicile tehnice şi de calitate ale produselor competitive, precum şi avantajele legate de preţ;

. avantajele obişnuite sau speciale ale noului produs faţă de cele deja utilizate;

. care sunt clienţii produselor concurente;

. care sunt canalele de desfacere (distribuţie);

. furnizorii de produse concurente şi cât sunt aceştia de bine plasaţi (înrădăcinaţi) în zonele de consum final pe care aceste produse le satisfac;

. cerinţele beneficiarilor probabili în privinţa serviciilor după vânzare;

. preţurile probabile şi evoluţia acestora.

Conform celei de a doua surse de produse noi, marketingul obţine date referitoare la :

- nevoile clienţilor pentru produsele curente (de la directorii/conducătorii tehnici sau de la cercetarea clienţilor);
- dorinţele clienţilor în ceea ce priveşte un anumit gen de produse şi specificaţia unui produs"ideal";
- nevoile clienţilor care nu sunt bine satisfăcute sau anticiparea unor noi cerinţe;
- descoperirea caracteristicilor avantajelor şi dezavantajelor acestor produse.

Pe baza acestor date, marketingul oferă compartimentelor de cercetare informaţii asupra nevoilor clienţilor, în vederea orientării tematicii şi punerii la punct a unor noi produse.

D. Produse noi pentru pieţe noi

Este probabil cea mai dificilă problemă şi reprezintă o autentică cercetare în domeniul marketingului la nivelul cel mai complet.

Gândirea şi imaginaţia tuturor celor implicaţi în realizarea marketingului sunt foarte importante şi hotărâtoare.

Se impune nu numai cunoaşterea nevoilor clienţilor ci şi anticiparea acestora pe perioade timp 1, 2, 3, 5, 10, 20, 25 ani capabile să fundamenteze evoluţii viitoare în domeniile respective.

Aceasta nu înseamnă că cercetătorii se angrenează în previziuni nefundamentate.

Trebuie să se ţină seama de tendinţele pe plan macroeconomic, ce influenţează direct nivelul microeconomic.

Bibliografie

1. *** Marketing - Manual pentru cercetarea pieţelor de export; Asociaţia Română de Marketing, Bucureşti, 1990
2. PORTER, M., L'avantage concurentiel, InterEditions, Paris, 1986
3. DEMETRESCU, C., Marketing-prospectarea pieţei, Bucureşti, 1971.
4. LEEDS, D., Marketing Yourself, Piatkus Press Ltd., London, 1989.
5. Mc EACHEREN, Microeconomics. A contemporary introduction, South-Western Publishing Co., 1988

Dumitru BĂDICA

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Rolul cationilor de zinc în transformarea izobutenei în aromatice în prezenţa amestecurilor mecanice ale ZnO cu H-ZSM-5.

Amestecurile mecanice ale ZnO cu H-ZSM-5 prezintă activităţi şi selectivităţi ridicate pentru aromatizarea izobutenei. Spectrul de termodesobţie programată pentru amoniac şi spectrul IR al piridinei adsorbite arată că schimbul ionic solid-solid apare între ZnO şi H-ZSM-5. Prezenţa cationilor de Zn în canalele zeolitului nu numai că intensifică dehidrogenarea, dar şi scindarea legăturii C-C a izobutenei. S-a studiat mecanismul de activare a moleculelor de izobutenă în sistem catalitic.S-au comparat activităţile catalitice ale H-ZSM-5 şi a amestecurilor mecanice ale ZnO (5, 15, 30 % gr.) cu H-ZSM-5 în cazul conversiei izobutenei în următoarele condiţii: temperatură de reacţie, 773K, presiunea parţială a izobutenei, 34,2 KPa, W/F = 4,2 ghmol $^{-1}$, unde W este masa catalizatorului, iar F este debitul de izobutenă plus azot. În prezenţa H-ZSM-5, conversia izobutenei este de 26,4 %, iar randamentul în hidrocarburi este de numai 1,1 %.. Astfel, principala reacţie ce are loc peste H-ZSM-5 este scindarea legăturii C-C cu formarea de metan şi propena. Prin adăugarea de ZnO (5 % gr.) la H-ZSM-5 conversia izobutenei creşte la 95,9 %, iar randamentul în aromatice se măreşte la 53,3 %. Mărirea concentraţiei de ZnO nu determină modificări semnificative ale conversiei izobutenei sau ale randamentului în aromatice.

Dehidrogenarea izobutenei se intensifică datorită adăugării ZnO la H-ZSM-5 care promotează nu numai scindarea legăturii C-H ci şi scindarea legăturii C-C în cazul conversiei izobutenei.

Cationii de Zn din canalele zeolitului extrag ionii H^- sau CH^-_3 din izobutenă rezultând carbocationi. Cationii de zinc se regenerează prin reacţia speciilor Zn-H şi Zn-CH_3 cu protonii zeolitului, iar carbocationii se descompun în alchene şi protoni.

Activitatea neglijabilă a ZnO-Na-ZSM-5 pentru activarea alcanilor se explică prin faptul că nu poate avea loc reacţia de schimb ionic între ZnO şi Na-ZSM-5 pentru a rezulta cationi de Zn care să se găsească în canalele zeolitului, şi concentraţia protonilor din canalele zeolitice este foarte mică.

OSAKO, K.; ş.a., Bull. Chim. SocJpn. 66, nr.3, 1993, p.755

D.B.

Solubilitatea gazelor în amestecuri apă- alcool.

Solubilitatea gazelor în lichide poate fi măsurată cu o precizie şi o acurateţe foarte mare. Analizarea rezultatelor obţinute pentru diferite gaze dizolvate în soluţii apoase alcoolice a permis calcularea valorilor ΔH^O şi ΔS^O la echilibru. S-a utilizat un model cu două structuri în vederea obţinerii coeficientului de temperatură pentru fracţia molară a "cluster-ilor" prezenţi în apă, gazele fiind clasificate în funcţie de interacţiile lor hidrofobe.

Aceste interacţii hidrofobe s-au interpretat în funcţie de dimensiunea molecculelor de solut.

Măsurătorile de solubilitate moderne se fac cu o precizare de 0,04 %.

Pentru a realiza o asemenea precizie trebuie să se ţină cont de următorii factori: să se folosească gaze ultra pure cu o puritate mai mare de 99,999 % (mol); solventul să fie foarte pur, obţinut prin distilări repetate, osmoză inversă, schimb ionic, ultrafiltrare.

O altă cerinţă extrem de importantă pentru solvent este să nu conţină gaze dizolvate anterior. Concentraţia maximă de gaze reziduale trebuie să fie mai mică de 10^{-3} % din solubilitatea de saturare la temperatura camerei.

S-au măsurat solubilităţile a 11 gaze în diferite amestecuri alcool-apă la temperaturi ce variază între 4°C şi 65°C la o presiune parţială de 0,75-1 bar.

Aceste sisteme oferă o excelentă oportunitate pentru a controla efectele a trei componente din sistem, una asupra celeilalte şi pentru a cerceta trăsăturile obişnuite.

Rezultatele acestui studiu sunt analizate în două părţi: (1) analizarea similarităţii dintre diferitele sisteme apă-alcool (se studiază solubilitatea şi parametrii termodinamici în funcţie de compoziţia solventului); (2) analizarea diferenţelor dintre diferite gaze în funcţie de valorile parametrilor termodinamici.

CARGILL, R.W., Chemical Society Reviews, 22, nr.2, aprilie 1993, p.135

D.B.

Modelul cinetic radicalic pentru oxidarea omogenă a metanului la metanol.

S-a folosit un mecanism de reacţie radicalic pentru oxidarea omogenă a metanului la metanol în vederea investigării efectului concentraţiei de oxigen, timpului de retenţie, temperaturii de reacţie asupra distribuţiei de produşi. Datele obţinute în urma simulărilor sunt comparate cu rezultatele obţinute într-un reactor alimentat cu oxigen în concentraţie de 2,30-4,35 % şi cu metan în concentraţie de 96,65-97,70 %, presiunea fiind de 50 atm. Selectivitatea pentru metanol scade de la 55 % la 34 % când temperatura de reacţie creşte.

Modelul radicalic utilizat în acest studiu provine din modelul elaborat de către Helton pentru oxidarea metanului şi etanului la metanol. Modelul folosit în simulări conţine 178 reacţii radicalice.
Rezultatele obţinute în urma simulărilor şi din experimente arată că selectivităţile pentru metanol şi pentru monoxid de carbon nu variază semnificativ prin modificarea timpului de retenţie sau a temperaturii de reacţie la o conversie a oxigenului de 100 % şi la timpi de retenţie mai mari de 8 s. S-a constatat că selectivitatea pentru metanol se micşorează mult prin mărirea raportului oxigen/metan la alimentare datorită oxidării metanolului la monoxid de carbon.
Pentru timpi de retenţie de 8 s şi 17 s, modelul prevede obţinerea unei selectivităţi corespunzătoare la cea mai joasă temperaturtă.
Este prezentată de asemenea, o simulare care sugerează o metodă de operare în vederea realizării unei selectivităţi şi a unui randament de 70 % şi respectiv 7 %.

CHUN, J.W., ANTHONY, R.G., Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr. 5, 1993, p.796

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Permeabilitatea şi separarea zincului şi a cuprului prin membrane lichide suportate folosindu-se acid bis (2-etilhexil) fosforic ca purtător mobil.

S-a studiat la 25 ^{o}C permeabilitatea ionilor de zinc şi de cupru din soluţii de sulfat prin membrane lichide suportate conţinând acid bis(2-etilhexil) fosforic (D2EHPA) dizolvat în petrol lampant ca purtător mobil. S-a dedus un model pentru permeabilitate ţinându-se cont de difuzia în filmul apos a ionilor metalici către şi dinspre membrană şi de difuzia în membrană a D2EHPA şi a complecşilor săi metalici. S-a găsit că viteza de penetrare calculată este în acord cu rezultatele experimentale. S-au obţinut selectivităţi mai mari la separarea zincului şi a cuprului când este dominantă rezistenţa difuzională în membrană.
Aplicarea fiecărui model necesită pentru început cunoaşterea parametrilor transportului pentru o anumită geometrie. Mai mult, cu datele de echilibru cunoscute, modelarea permeabilităţii va fi posibilă în cazul unei reacţii la interfaţă relativ rapidă.
Stoichiometria extracţiei Zn(II) şi Cu(II) cu D2EHPA a fost foarte mult studiată. Echilibrul extracţiei stabilit între metalul divalent şi compusul organic respectă următoarea reacţie:

$$M_2+ + (2+n)/2\overline{(HR)_2} \rightleftarrows \overline{MR_2(HR)_n} + 2H^+ \quad (1)$$

unde n=1 pentru Zn(II) şi n=2 pentru Cu(II). Valoarea constantei de echilibru s-a găsit a fi 0,15 $(mol/m^3)^{1/2}$ pentru Zn(II) şi respectiv $1,20 \times 10^{-4}$ la 25°C în cazul unor soluţii apoase de $NaHSO_4$ ce conţin D2EHPA dizolvat în kerosen. Stoichiometria extracţiei prin ecuaţia (1) este aplicabilă numai într-un anumit domeniu al încărcării, definit astfel: $\overline{[MR_2]}/[(HR)_2]_o$ mai mic decât 0,12 pentru Cu(II) şi 0,16 pentru Zn(II), unde $[(HR)_2]_o$ este concentraţia iniţială dimerului D2EHPA şi MR_2 reprezintă complexul metal-D2EHPA.

JUANG, R.S.; Ind.Eng.Chem.Res.32, nr.5, 1993, p.911

D.B.

Oxidarea parţială a metanului, metanolului şi a amestecurilor de metan şi metanol, metan şi etan, metan, dioxid de carbon şi monoxid de carbon. Acest studiu prezintă noile rezultate obţinute la oxidarea parţială a metanului şi amestecurilor formate din metan şi produşii de reacţie. S-a elaborat un model cinetic empiric care poate fi utlizat in vederea interpolării şi interpretării rezultatelor şi în simularea condiţiilor de reacţie posibile pentru maximizarea selectivităţii pentru metanol. Modelul şi rezultatele experimentale arată că selectivitatea pentru metanol scade cu creşterea concentraţiei de oxigen în alimentare şi cu ridicarea temperaturii. Rezultatele şi modelul arată că CO se produce din metan şi metanol. Modelul cinetic prevede valori rezonabile pentru conversia metanului şi pentru selectivităţile pentru produs. Pentru timpi de contact constanţi şi temperatură mai ridicată decât cea necesară pentru obţinerea unei conversii de 100 %, rezultatele arată o micşorare a selectivităţii pentru metanol şi producerea reacţiilor radicalice de cuplare cu obţinerea etanului. La temperaturi mai mici de 700 K şi la timpi de contact de 8 şi 17 s, modelul şi rezultatele arată o micşorare minimă a selectivităţii pentru metanol, deşi oxigenul a fost consumat anterior în primele 2 s de la alimentarea în reactor.
La o conversie a oxigenului de 100 %, selectivitatea pentru metanol scade cu micşorarea presiunii totale de reacţie, dar adăugarea azotului sau a amestecului CO şi CO_2 la aceeaşi presiune totală la alimentare nu afectează selectivităţile pentru metanol. Când se adaugă la metanul din alimentare, 5,34 % etan, conversia etanului este de aproximativ 21 % (jumătate din conversia carbonului) şi selectivitatea pentru etenă este de 3,5-6,4 %. Temperatura de reacţie scade pentru conversii ale oxigenului de 100 % când se adaugă în alimentare etan, iar selectivitatea pentru metanol se micşorează semnificativ.

CHUN J.W., ANTHONY, R.G., Ing.Eng.Chem.Res. 32, nr.5, 1993 p.788

D.B.

PETROCHIMIE

Studiul modelului cinetic al pirolizei păcurii la presiune atmosferică (AGO) şi a depunerii cocsului. S-a studiat cinetica pirolizei păcurii la presiune atmosferică (AGO) şi a depunerii cocsului. Temperatura, raportul abur/AGO, timpul de retenţie au

următoarele valori: 1063-1208 K, 0,2 mol/mol şi respectiv 0,02-1, 2 s. S-au propus diferite modele pentru piroliză şi pentru depunerea cocsului. S-a găsit că precursorii cocsului sunt etilena şi hidrocarburile aromatice. Acest studiu demonstrează că procesul de formare a cocsului în piroliza AGO este controlat de cinetica reacţiei.

Depunerea cocsului la piroliza AGO poate fi împărţită în două etape astfel: etapa de depunere iniţială a cocsului şi faza de depunere staţionară a cocsului. În etapa iniţială, viteza de cocsificare creşte, dar ca reacţia să aibă loc, suprafaţa pe care se depune cocsul se acoperă treptat şi se pasivizează cu cocsul depus. Din acest punct, viteza de cocsificare se micşorează treptat şi în final tinde spre o valoare staţionară; aceasta este numită viteza de cocsificare staţionară.

În etapa iniţială, suprafaţa metalică expusă catalizează reacţiile de formare a cocsului. În această fază, procesul este controlat de reacţia superficială.

Experimental s-a găsit că viteza de cocsificare staţionară nu este influenţată de suprafaţa acoperită cu cocs. Mai mult, când timpul de retenţie se măreşte, viteza de cocsificare creşte monoton şi în acelaşi timp conversia se măreşte, iar coeficientul de transfer de masă se micşorează; deci depunerea staţionară a cocsului este un proces care este de asemenea controlat de reacţia pe suprafaţă.

În urma experimentelor s-au tras următoarele concluzii: depunerea cocsului în piroliza AGO este un proces fizic şi chimic complicat, mecanismul exact nefiind elucidat; precursorii cocsului în piroliza AGO sunt substanţele aromatice şi etilena, dar cocsificarea datorită aromaticelor este predominantă; viteza de cocsificare poate fi exprimată ca o funcţie de temperatură şi de concentraţiile a doua componente, aromatice şi etilenă.

ZOU, R.; ş.a., Ind.Eng.Chem.Res. 32, nr.5, 1993, p.843

D.B.

Determinarea distribuţiei mărimilor particulelor de asfaltene în ţiţeiurile brute diluate cu n-heptan. Formarea şi creşterea particulelor de asfaltene în ţiţeiurile brute grele diluate cu n-heptan la 22°C şi presiune atmosferică, s-au studiat utilizându-se un analizor de particule cu laser. Rezultatele obţinute în cazul a şase probe de ţiţei brut arată că participarea asfaltenelor este un proces instantaneu conducând la o distribuţie unimodală, log-normală. În condiţii obişnuite de laborator, în cazul testelor preliminare, s-a constatat că dimensiunea particulelor de asfaltene se menţine în cea mai mare parte şi de asemenea se menţine şi densitatea populaţiei prin agitare şi cu ajutorul oxigenului din exterior. S-a observat că cea mai mare parte a particulelor sunt departe de a fi sferice, iar dimensiunea medie a particulelor variază de la 4,5 la 291μm.

S-a găsit că raportul, ţiţei/n-heptan, este un parametru important în determinarea dimensiunii particulelor de asfaltene generate; diluarea mai mare produce particule mai mari. S-a găsit că diametrul mediu al particulelor creşte odată cu masa moleculară medie şi cu conţinutul de asfaltene din ţiţeiurile brute.

FERWORN, K.A., SVRCEK, W.Y., MEHROTRA, A.K., Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr.5, 1993, p.955

D.B.

DIVERSE

Copolimerizarea alternativă a propilenei cu monoxid de carbon catalizată de paladiu. Formarea poli (spirocetal/cetonei).

Copolimerii alternativi cu masă moleculară mare ai propilenei şi monoxidului de carbon se prepară în prezenţa unui complex cationic al paladiului modificat cu 1,3-bis (di-n-butilfosfino) propan. Spectrele RMN-^{13}C efectuate în stare solidă arată prezenţa unor unităţi catalitice repetate, neaşteptate în polimerii izolaţi care prin încălzire sau dizolvare în hexafluoro-2-propanol se transformă în cetone. În urma acestor observaţii, s-a propus un mecanism ce implică o polimerizare intramoleculară a cetonelor şi o depolimerizare a poli (spirocetalilor).

Încercările de obţinere a unor copolimeri propilenă-CO utilizându-se drept sistem catalitic, $Pd(OAc)_2$, 1,3-bis (difenilfosfino) propan (BDPPP) şi acid p-toluen sulfonic (PTSA), sistem folosit în cazul preparării copolimerilor CO-etilenă cu mase moleculare mari, a condus la obţinerea unor oligomeri cu viteze de reacţie semnificativ mai mici decât în cazul copolimerilor CO-etilenă.

Viteza de propagare aparentă mai mică a propilenei a condus la investigarea unui catalizator care să fie mai accesibil din punct de vedere steric propilenei ce s-a obţinut prin înlocuirea BDPPP voluminos cu 1,3-bis (di-n-butilfosfino) propanul (BDBPP).

Deci, copolimerizarea propilenei cu CO se realizează folosindu-se $Pd(OAc)_2$, BDBPP, sau $Ni(ClO_4)_2$ sau PTSA ca anion ce nu coordinează, la 42°C în amestec de metanol şi tetrahidrofuran.

În amestecul metanol-THF ce conţine ortoformiat de metil, concentraţia optimă de apă se stabileşte pe baza echilibrului, ortoformiat de metil + apă $\rightleftarrows$ formiat de metil + metanol, în vederea formării hidrurii de Pd care este iniţiatorul reacţiei de polimerizare.

PUI KWAN WONG, ş.a., Ind.Eng.Chem.Res. 32, nr. 5, 1993, p.986

D.B.

Cinetica hidroxipropilării amidonului provenit din cartofi în soluţii apoase.

Sunt prezentate rezultatele cinetice pentru hidroxipropilarea amidonului din cartofi cu metiloxiran în soluţii apoase. Temperatura de reacţie a fost variată între 303 şi 362 K. S-a folosit drept catalizator hidroxidul de sodiu. Viteza corespunzătoare conversiei totale a metiloxiranului în soluţie alcalină de amidon se determină cu ajutorul a patru reacţii paralele: hidroxipropilarea catalitică şi necatalitică, hidroliza

catalitică şi necatalitică a metiloxiranului. Toate reacţiile sunt de ordinul întâi faţă de ambii reactanţi. Dependenţa tuturor constantelor de viteză, de temperatură este de tip Arrhenius şi anume: pentru hidroxipropilarea catalitică, $k_{1,1} = 42,8x10^3e^{-66390/RT}$, pentru hidroxipropilarea necatalitică, $k^*_{1,1} = 39e^{-71200/RT}$; pentru hidroliza catalitică a metiloxiranului, $k_{1,1} = 32,8x10^4e^{-71400/RT}$; pentru hidroliza necatalitică a metiloxiranului, $k_{1,1} = 449,4e^{-77150/RT}$, k se exprimă în m^3/mol.s, R în J/mol.K, iar energia de activare în J/mol. Constanta de disociere a grupelor hidroxil din amidon poate fi calculată din rezultatele experimentale. Dependenţa de temperatură a pKa-ului grupelor hidroxilice ale amidonului respectă ecuaţia:
pKa = 2174(1/T) + 6,06 (T în grade K).
Amidonul dizolvat în apă se comportă ca un poliacid slab. NaOH adăugat soluţiei de amidon reacţionează cu grupările hidroxilice ale amidonului conform reacţiei:

$$ROH + OH^- \rightleftarrows RO^- + H_2O$$

Cantitatea de grupări RO^- formate depinde de constanta de aciditate a grupărilor hidroxid din molecula de amidon. În amestecul de soluţie alcalină de amidon şi metiloxiran, metiloxiranul poate reacţiona atât cu grupele OH ale amidonului, cât şi cu apa.
Se obţin selectivităţi mari pentru derivatul hidroxipropilic al amidonului la concentraţii mari de amidon şi la temperaturi scăzute. Astfel, la o concentraţie masică de 30 % a amidonului şi la o temperatură de 313 K, selectivitatea pentru derivatul hidroxipropilic al amidonului este de 84 % la o concentraţie de NaOH de 300 mol/m^3.

LAMMERS, G. STAMHUIS, E.J., BEENACKERS A.A.C.M., Ind.Eng.Chem.Res. 32 nr. 5, 1993, p.835

D.B.

CHIMIE ANALITICA

Rolul spectroscopiei RMN în chimia borului.
Acest articol prezintă, dându-se şi multe exemple, cum ajută spectroscopia RMN în studiul chimiei hidrurii de bor şi a derivaţilor ei. Analizele RMN îi ajută pe chimişti să obţină informaţii structurale despre moleculele din soluţie şi în unele cazuri, se pot obţine informaţii cu privire la dinamica moleculară.
Borul prezintă doi izotopi şi anume ^{10}B şi ^{11}B care amândoi se pot observa utilizându-se spectroscopia RMN. Desemnarea semnalelor se poate face prin folosirea unor experimente de corelare corespunzătoare. Se poate de asemenea demonstra că unde nu sunt disponibile rezultatele structurale, fiecare informaţie poate fi dedusă din experimente de corelare potrivite, utilizându-se exemplul specific, $[BgHgSe_2]$. Mai mult, sunt date exemple, care arată cum pot fi alese datele cu privire la sistemele care prezintă procese dinamice în soluţie. Totuşi în unele cazuri, spectroscopia RMN poate fi înlocuită cu studiul cristalografic cu raze X.

REED, D., Chemical Society Reviews, 22, nr.2, aprilie 1993, p.109

D.B.

Determinarea indirectă a ionului iodură prin utilizarea spectroscopiei de absorbţie atomică cu flacără.
S-a propus determinarea indirectă prin spectroscopie de absorbţie atomică a iodurii. Metoda presupune formarea chelaţilor, [Cu(bptc)I], unde BPTC, Hbptc=2-benzoil piridin-tiosemicarbazonă într-un domeniu larg de pH(4,3-8,5), extracţia complexului folosindu-se drept solvent acetat de butil şi determinarea semnalului cuprului prin spectroscopia de absorbţie atomică cu flacără şi astfel determinarea indirectă a iodurii.
Prin această metodă se obţine un grafic care este o dreaptă până la concentraţii de ion de iodură de 10,4 g ml^{-1} cu o limită de detecţie de 47 ng ml^{-1}.
Metoda propusă nu prezintă interferenţe spectrale cu un număr mare de ioni metalici, anioni şi substanţe organice. De aici înainte, metoda se poate aplica cu succes pentru determinarea iodurii din diferiţi compuşi. Determinarea indirectă prin spectroscopia de absorbţie atomică a anionilor s-a găsit a fi cea mai eficientă când complexul sau ionul pereche al anionului este extras într-un solvent organic şi solventul este aspirat direct în spectrometrul de absorbţie atomică. S-a propus formarea complexului $[Cu(bptc)]^+$ în fază apoasă şi extragerea lui în faza organică. Anterior, s-au studiat o serie de sisteme pe bază de baze Schiff precum $[Co(bptc)_2]^+$, $[Ni(bptc)]^+$, $[Co(bpinh)]^{2+}$, unde (bpinh = benzoil piridin izonicotinoil-hidrazonă) şi alţi complecşi, precum $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridil), $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (phen = 1,10 -fenantrolină).

NAG,J.K. CHATTARAJ,S.,DAS, A.K., Bull.Chem. Soc. Jpn. 66, nr. 3, 1993, p.774

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza şi proprietăţile 3-, 4- şi 5-nitro-2-piridincarbaladehidă 2-piridilhidrazonelor şi caracterizarea complecşilor lor metalici.
S-au sintetizat trei noi hidrazone derivate din 2-piridincarbaldehidă 2-piridilhidrazonă (PAPH). S-au studiat proprietăţile şi reactivităţile lor faţă de ionii metalici şi extracţia complecşilor rezultaţi, în special ai celor ai nichelului şi s-au comparat cu alţi complecşi. S-a găsit că: (1) introducerea unei grupe nitro la nucleul piridinic legat de gruparea aldehidică a PAPH determină micşorarea valorilor pKa şi creşterea valorilor $\log K_D$

(K_D-coeficientul de repartiţie a hidrazonei între faza apoasă şi cea benzenică), determinând deplasări batocrome mari în spectrele de absorbţie ale hidrazonelor şi ale complecşilor lor, dar afectează foarte puţin valorile Kex (Kex-constantă de extracţie) ale complecşilor de nichel; (2) introducerea grupei nitro în poziţia 5- sau 3- a nucleului piridinic determină mărirea absorbţiei molare a complecşilor metalici, iar introducerea grupării nitro în poziţia 4- determină micşorarea ei şi (3) printre hidrazonele sintetizate, 5-NPAPH este cea mai sensibilă la ionii metalici, în special la Ni(III).

Deci, introducerea grupei NO_2 în poziţia a 5-a a nucleului piridinic fie cel al grupării hidrazinice, fie cel al grupării aldehidice a PAPH este foarte eficientă pentru creşterea sensibilităţii pentru ionii metalici, introducerea în gruparea hidrazinică fiind preferabilă în scopul măririi absorbţiei molare a complecşilor metalici. Pentru minimizarea scăderii solubilităţii complecşilor metalici în solvenţi organici, introducerea grupării NO_2 în gruparea aldehidică este mai eficientă decât introduccerea ei în gruparea hidrazinică. Introducerea grupării NO_2 în gruparea aldehidică abia afectează valorile K_{ex} pentru complecşi de Ni, în schimb, introducerea în gruparea hidrazinică măreşte semnificativ valorile K_{ex}.

ODASHIMA, T., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn. 66, nr. 3, 1993, p.797

D.B.

Cinetica şi mecanismul reacţiei uraniului (VI) cu 8-chinolinol şi cu acidul 8-hidroxi-5-chinolinsulfonic.

S-a studiat cinetica reacţiei uraniului (VI) cu 8-chinolinol şi cu 8-hidroxi-5-chinolinsulfonat în condiţiile formării unui chelat 1:1 în domeniul de pH, 3,6-4,6, la diferite temperaturi (20-30°C) şi la o tărie ionică I=0,1 mol dm^{-3} (KNO_3). În condiţiile experimentale, se consideră un mecanism în două trepte ce implică formarea atât a $UO_2(aq)^{2+}$ cât şi a $UO_2(OH)(aq)^{+}$, precum şi deprotonarea parţială a ligandului (LH, LH^{-}). S-au determinat diferitele constante de viteză la echilibru:

$$k_{obs}/B = k_1[H^+] + k_2K_h \quad \text{unde}$$

$$B = \frac{1}{Q} + \frac{K_{a(1)}T_u}{([H^+] + K_{a(1)})(K_h + [H^+])}$$

K_h -constanta de hidroliză a $UO_2(aq)^{2+}$; $K_{a(1)}$ = prima constantă de deprotonare a ligandului, LH_2; k_1 şi k_2 sunt constantele de viteză de ordinul al doilea corespunzătoare speciilor $UO_2(aq)^{2+}$ şi respectiv $UO_2(OH)(aq)^{+}$ şi Q este constanta de echilibru a reacţiei, $UO_2^{2+} + LH \leftrightarrow UO_2L^{+} + H^{+}$, unde LH reprezintă forma deprotonată parţial a ligandului, 8-chinolinol şi de asemenea apare o reacţie similară pentru deprotonarea 8-hidroxi-5-chinolinsulfonat (LH^{-}). S-au determinat parametrii termodinamici pentru fiecare etapă.

Rezultatele s-au comparat cu cele găsite pentru interacţia ceriului (IV) şi fierului (III) cu aceşti liganzi. S-a demonstrat că $UO_2(aq)^{2+}$ reacţionează printr-un mecanism disociativ şi s-a dedus cu aproximaţie proporţia de schimbare cu apa. S-a propus un mecanism disociativ similar şi pentru UO_2 şi pentru $UO_2(aq)^{+}$.

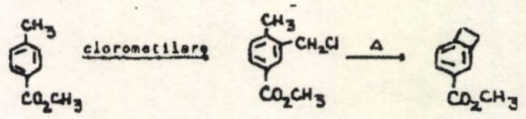
DAS, A.K., Bull.Chem.Soc.Jpn. 66, nr.3, 1993, p.760

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Prepararea pirolitică a benzociclobutenelor în prezenţa unui diluant.

4-(Carbometoxi) benzociclobutena (3) se prepară în două etape din p-toluat de metil (1). Piroliza 3-(clorometil)-4-metilbenzoatului de metil, care s-a obţinut prin clorometilarea compusului (1) la 730°C şi 25 mmHg în prezenţa unui diluant conduce la compusul (3) cu selectivitate şi randament mare.



Un diluant convenabil este o-xilenul. În mod obişnuit este necesar vid înaintat la prepararea pirolitică a benzociclobutenelor care se evită prin utilizarea unui diluant. Solventul, produsul de reacţie şi materiile prime nereacţionate se separă uşor prin distilare.

S-a studiat de asemenea piroliza α-cloro-o-xilenului la 710°C.

Această metodă de preparare a benzociclobutenelor funcţionalizate este convenabilă pentru aplicarea ei în industrie.

YING-HUNG SO, Ind.Eng.Chem.Res. 32, nr. 5, 1993, p. 952

D.B.

O metodă uşoară de preparare a selenocarboxilaţilor de litiu.

O serie de selenocarboxilaţi de litiu s-au preparat cu randamente bune prin reacţia directă a clorurilor acide cu selenură de litiu.

Selenocarboxilaţii de litiu sunt solubili în eter şi tetrahidrofuran şi reacţionează uşor cu iodurile de alchil rezultând esterii Se-alchilici corespunzători cu randamente cantitative.

Selenura de litiu folosită ca materie primă se obţine prin reacţia stoichiometrică cu seleniu în amoniac lichid.

Spre exemplu, clorura de 4-metilbenzoil se adaugă unei suspensii în exces de selenură de Li în pentan sau hexan şi amestecul se agită la temperatura camerei timp de 3 h. Prin filtrare rezultă microcristale galben pal de 4-metilbenzencarboselenoat de litiu cu un randament de 96 % ce conţine o cantitate echimoleculară de clorură de litiu.

Când se utilizează drept solvent, un amestec de eter şi hexan, 4:1, sărurile ce rezultă sunt, fără de excepţie, lichide uleioase galbene şi conţin o cantitate de eter fără LiCl. Selenocarboxilaţii de litiu preparaţi prin folosirea pentanului sau hexanului drept solvent sunt substanţe solide microcristaline de culoare galben deschis, higroscopice şi sensibile la oxigen. Spre exemplu, prin expunerea la aer, $C_6H_5COSe^-$ Li^+ se descompune rapid cu eliberarea Se roşu.

KOJIMA, Y., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn. 66, nr.3, 1993, p. 990

D.B.

Dimerizarea trimetilsililacetilenei catalizată de ruteniu la 1,4-bis (trimetilsilil)butatrienă şi izomerizarea ei la (Z)-1,4-bis(trimetilsilil)-1-buten-3-ină. Prin dimerizarea trimetilsilil acetilenei catalizată de $Ru(cod)(cot)/PR_3$ (cod=1,5-cicloocatidienă, cot=ciclooctatrienă) rezultă fie $Me_3SiCH{:}C{:}C{:}CHSiMe_3$ când $PR_3=PPh_3$, ultimul compus formându-se prin izomerizarea stereoselectivă a (Z)-$Me_3SiCH{:}C{:}C{:}CHSiMe_3$ format iniţial.

S-a găsit că selectivitatea şi activitatea dimerizării catalizată de ruteniu a compuşilor de tipul HC≡CR depind foarte mult de substituentul R. Astfel, $Ru(CO)H_2(PPh_3)_3$ este cel mai activ catalizator pentru dimerizarea HC≡Ct-Bu şi nu este suficient pentru dimerizarea selectivă a $HC{\equiv}CSiMe_3$. Dar când soluţia benzenică de $CH{\equiv}CSiMe_3$ în prezenţa unei cantităţi catalitice de $Ru(cod)(cot)/P(n\text{-}Bu)_3$ (raport 1/3) este menţinută timp de trei zile la temperatura camerei în atmosferă de argon şi apoi este supusă unei distilări fracţionate, se obţine (Z)-$Me_3SiCH{=}CH\text{-}C{\equiv}CSiMe_3$ pur cu un randament de 87 %. Nu s-a detectat prezenţa izomerului E.

S-a studiat evoluţia conversiei în timp şi s-a ajuns la concluzia că produsul iniţial al dimerizării catalitice este butatriena şi aceasta izomerizează treptat la 1,4-bis(trimetilsilil)-1-buten-3-ină (1). Analizele GC arată că butatriena formată iniţial conţine atât izomerul Z cât şi E într-un raport de aproximativ 85/15. Izomerizarea (E)-butatrienei la compusul (1) este probabil mult mai lentă decât cea a izomerului (Z) şi are loc probabil izomerizarea la (Z)-butatrienă.

WAKATSUKI, Y., ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn. 66, nr. 3, 1993, p.987

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

noutăţi editoriale

NICULAE IONESCU & MONICA CĂLDĂRARU

Heterogeneous selective oxidation of lower olefins*

Editura Academiei Române, 1993, 302 pag.

The book is a large, comprehensive description of the main topics connected with heterogeneous selective oxidation of C_2-C_4 olefins, being an enlarged and updated English version of the Romanian book entitled "Oxidarea Selectivă a Olefinelor Inferioare" (Editura Academiei Române, Bucureşti 1983).

Introduction and Chapter I present shortly the importance of selective oxidation of lower olefins for organic synthesis, as well as some general remarks concerning the selective oxidation.

Chapter II deals with the selective ethylene epoxidation, including the description of catalysts, kinetic considerations and several mechanisms proposed for the reaction.

Chapter III -V are dedicated to the selective oxidation of C_3-C_4 olefins, to ammoxidation and oxidehydrogenation. Chapter III describes the catalysts used for these processes, including molybdenum, antimony and vanadium-based binary oxide systems, and multicomponent catalysts, stressing on the phase structures of these systems and on the role assigned by different authors to the component phases of the catalysts in selective oxidation. Chapter IV presents in details the models used for the kinetic analysis of the reaction. The last part of this chapter is dedicated to the presentation of the kinetic parameters obtained by various authors on some important group of catalysts, with emphasis on the large scattering of the experimental data.

Chapter V surveys the mechanisms proposed for catalytic oxidation, oxidehydrogenation and ammoxidation of C_3-C_4 olefins, describing the oxygen species involved in selective process, the structure of the adsorbed intermediates and of the active sites. In the final part of the chapter a critical analysis of the sources which determine the large dispersion of options in the field is given; one pleads for the necessity of standardization of the catalysts and kinetic experiments when mechanistic studies of catalysis on oxides are involved. Chapters II and III also contain informations on industrial catalysts.

The monography covers literature data between 1960 and 1992 with a more careful analysis of the period between 1970 and 1991, including a large amount of information taken from journals which have appeared in East Europe, being the only book which has appeared in the field in the last ten years.

---

* The volume can be bought based on a firm order placed with S.C. CHIMINFORM DATA S.A. - P.O.Box 12-202, Bucureşti 77131 or at fax No(401) 312160.

The cost for one copy is US$ 50, and should be sent in our account No.472101600680, the Romanian Commercial Bank (BCR) sector 6, Bucureşti.

Editorial Staff

"S.C. MATPUR S.A." - Bucharest
Head Office : Şoseaua Gării Cățelu No. 3-5
sector 3
C.P. 73611
phone / fax : 6285780

Trade register No. J 40 / 14957 / 1991 of December 4-th 1991, the town of Bucharest announces :

AUCTION

A. JOINT VENTURE COMPANY WITH FOREIGN INVESTORS, BASED ON LAW No 31/1990 AND 35/1991, TO MANUFACTURE AND SELL THE ENTIRE QUARTZ SYNTHETIC CRYSTALS PRODUCTION

B. JOINT VENTURE COMPANY WITH FOREIGN INVESTORS, BASED ON LAW No 31/1991 AND 35/1991, TO MANUFACTURE AND SELL THE ENTIRE PRODUCTION OF MONOCRYSTALLINE SILICON BARS AND SILICON PLATELETS

The auction will take place within 30 days from the date of publishing the advertisment in the newspaper.

"S.C. MATPUR S.A." - Bucharest
Head Office : Şoseaua Gării Cățelu No.3-5
sector 3
C.P. 73611
phone / fax : 6285780

Trade register No. J 40/14957/1991 of December 12th 1991, the town of Bucharest announces the auction of some imported items of equipment, as well as of materials existing in stock in our company.

The auction will be held at the company head office on every Thursday after September 1st 1993, according to the law in force, the second auction being scheduled to take place after September 10 th and the third phase after September 20 th 1993.

The main imported items of available equipment are :

- Refrigerating aggregate, a 2-steps freon unit, 45,000 kcal/h, cooling down to - 80^0C :
3 pieces

- DY water electrolyzers, 125 c.m. hydrogen /h, with rectifiers and electric power feeding included :
4 pieces

- Hydrogen compressor, 3LP-10/9 G 600 c.m./h H_2,
9 ata. . . . . 3 pieces

- Oxygen compressor, LP-5/9 G 250 c.m. /h O_2,
9 ata. . . . . 2 pieces

- Equipment for the polycrystalline silicon industry
reactors, control panel, power transformers indicators, distillation columns a.s.o.

- ZFA 80 equipment for processing, with a melting zone, a 3" monocrystalline silicon bar
2 pieces

- Freon refrigerator aggregate, +5^0C, OTB-11-16 type,
1.6 G cal/h . . . . . 4 pieces

The equipment, as well as their technical characteristics can be consulted at the company head office. The inquiries are made in a written form.

The guarantee for taking part at the auction is of 10% of the bid starting price.

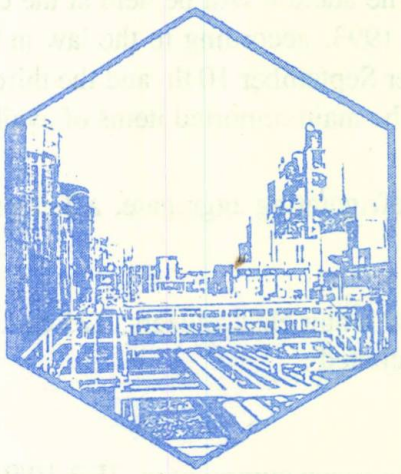
SOCIETATEA COMERCIALĂ

ROMTENSID S.A.

TIMIŞOARA 1900 Calea Buziaşului nr.3
Nr.înreg. 113/0803 1991; Telex: 71281 ROMSID R Tel : 096/18 31 15
18 50 28, desfacere; Cont: 30 14 8 04 01 BC Timişoara: Fax: 096/19 04 02

PRODUCE ŞI OFERĂ O GAMĂ LARGĂ DE :

- Detergenţi granulaţi, lichizi, şampoane şi produse de uz casnic;
- Auxiliari pentru industria pielăriei;
- Auxiliari pentru industria textilă;
- Auxiliari pentru industria de medicamente şi cosmetice;
- Auxiliari pentru industria de fibre chimice;
- Emulgatori tehnici;
- Auxiliari pentru diverse industrii şi agricultură;
- Auxiliari pentru industria construcţiei de maşini.



S.C. ROMTENSID S.A. Timişoara asigură service pentru aplicarea la beneficiar a produselor

Performanţele tehnice ale produselor **ROMTENSID** corespund celor mai înalte exigenţe

S.C. ROMTENSID S.A. - O FIRMĂ PENTRU ŞI ÎN AJUTORUL DUMNEAVOASTRĂ!

Doriţi ca rufele dumneavoastră să fie etalonul curăţeniei?

Folosiţi cu încredere produsele noastre :

DETIM AUTOMATIC, BIOTIM, TIM

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1983

PECO S.A.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

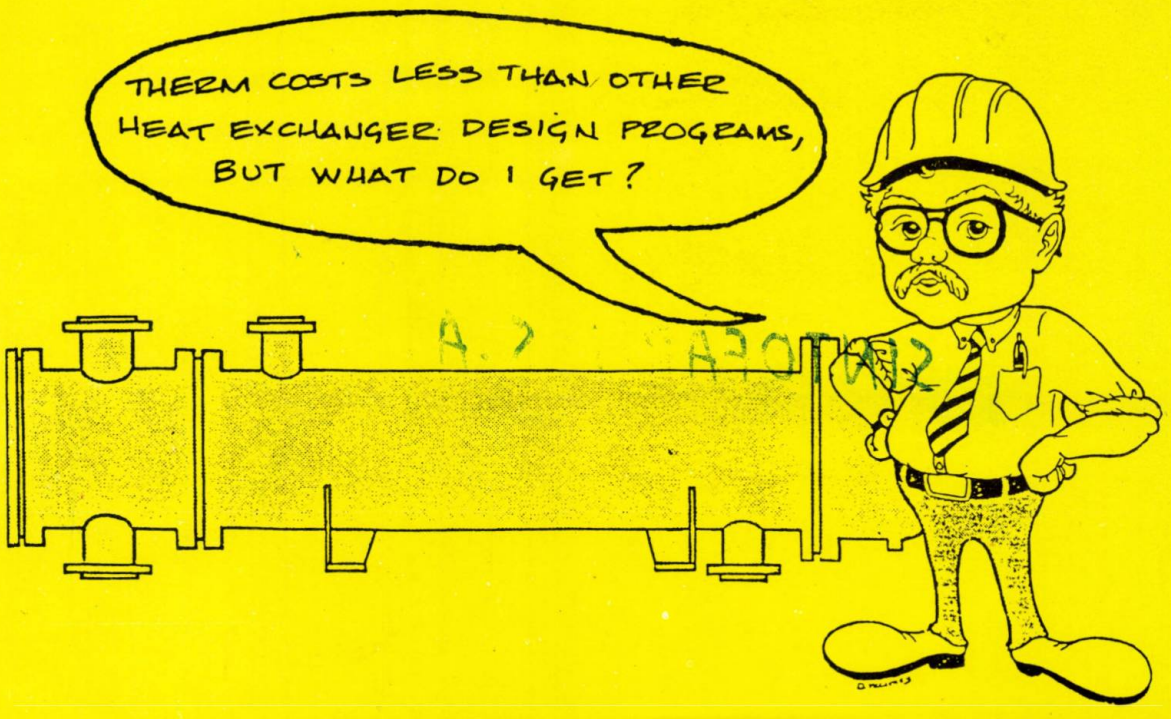
Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- **depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;**
- **gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;**
- **construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;**
- **STE -uri pentru locaţii de gestiune;**
- **studii pentru vînzări de active;**
- **consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.**



SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.®
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

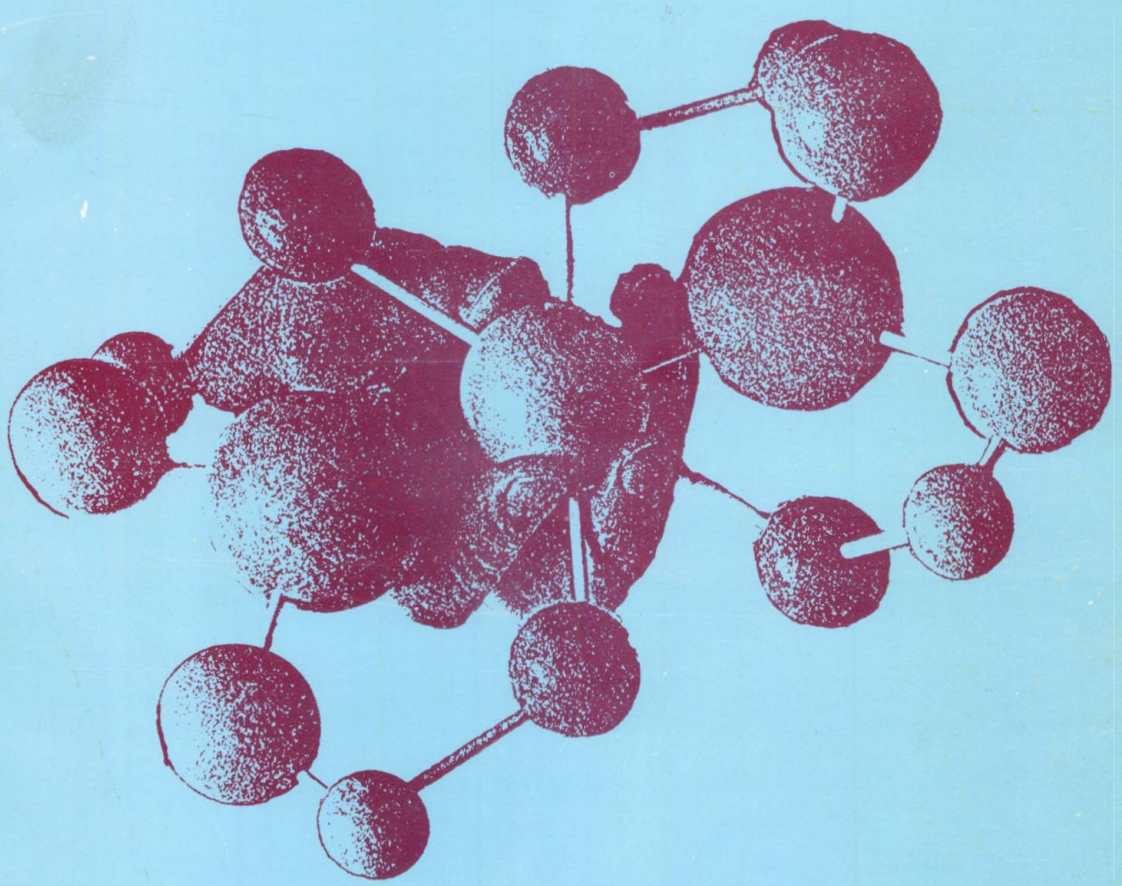
Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

E 1446

august 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(8) - 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

8 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

S.C. PIGMENTI S.A.

Nr. înreg. J 05/1879/1992
Cod SIRUES: 052633071

COD FISCAL
53200

3700 ORADEA – ROMÂNIA
Șos. Borșului nr. 35
telefon: 99/140 130
telefax: 99/154 827
telex: 34377
Cont: BC ORADEA 401460041

Doriți o finețe mai
mare a materiilor prime
utilizate, ca:
BARITA, CALCITA,
TALC, DOLOMITA,
CRETA, etc. ?

Apelați cu încredere la
SOCIETATEA COMERCIALA
"PIGMENTI" S.A. ORADEA,
care va sta la dispoziție
pentru micronizarea acestora.

La cerere,
vă putem efectua și
analiza granulometrica.

1883

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

august 1993
vol. 44, pag. 695-780
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(8) 695-780(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ(redactor şef); DOINA BARBOS(redactor de rubrică)

8

G. MANEA 699-703 Oportunităţi pentru fabricarea şi utilizarea benzinei fără plumb în România

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, P. SÂRBU şi G.GOLFINOPOULOS 704-711 Proces tehnologic de fabricare a *p*- xilenului

R. VĂŢULESCU, T.BUDIU şi I. SILBERG 712-718 Complecşi ai Co(III) cu sulfametinul şi sulfatiazolul

I. SITARU şi M. TEODORESCU 719-722 Oscilaţiile de suprafaţă ale plasmei solide. II. Cuantificarea câmpurilor plasmei: PLASMONI

G. PÂRLEA şi M. PÂRLEA 723-728 Calculul unor mărimi termodinamice la adsorbţia cristalvioletului şi albastrului metilen din soluţii apoase pe tuf vulcanic

S. GUTT, G. GUTT şi Ş. IVĂŞCAN 729-737 Contribuţii la bilanţul de materiale şi energetic în cazul procesului de găurire electrochimică

A. NIMARĂ, A. IOVI, C. MATEESCU, E. PRINCZ şi L. MARTONY 738-741 Studii asupra îngrăşămintelor complexe cu microelemente. II.Îngrăşăminte complexe cu bor

Ş. UNGUREANU şi S. CURTEANU 742-749 Analiza de sensibilitate a sistemelor dinamice. II. Metoda funcţiei Green. Comparaţie cu metoda directă

G. JINESCU şi V. LAVRIC 750-756 Influenţa gradului de amestecare asupra performanţei bioreactorului cu recircularea pneumatică a fazei lichide

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU şi M. MUREŞEANU 757-761 Determinarea vibramicinei (doxiciclinei) sub formă de săruri complexe de tiocianato-crom (III)

M. STOICA şi M. POPESCU 762-766 Diagrame de control statistic al proceselor chimice prin intermediul tehnicilor nucleare.
Determinarea repartiţiei antioxidantului tri-N (nonil-fenil) fosfit în cauciuc butadien α-metilstirenic

Biotehnologie 767 • Conjunctură economică 775 • Cronică 722 , 756•
Informaţii tehnico-ştiinţifice 778 • Marketing-Management 772

CONTENTS

G. MANEA
Opportunities for Manufacturing and Using Unleaded Gasolene in Romania 699

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, P. SÂRBU, G. GOLFINOPOULOS
Process for p-Xylene Manufacture 704

R. VĂŢULESCU, T. BUDIU, I. SILBERG
Co(III) Complexes with Sulphamide and Sulphathiazole 712

I. SITARU , M. TEODORESCU
Solid Plasma Surface Oscillations II. Plasma Field Quantification: plasmons 719

G. PÂRLEA, M. PÂRLEA
Calculations of Certain Thermodynamic Variables on the Crystalviolet and Methylene Blue Adsorbtion from the Volcanic Tuff Aqueous Solutions 723

S. GUTT, G. GUTT , Ş. IVĂŞCAN
Contributions to the Energetic and Material Balance in the Electrochemical Boring Process 729

A. NIMARĂ, A. IOVI, C. MATEESCU, E. PRINCZ , L. MARTONY
Studies on the Microelement Containing Complexe Fertilizers 738

Ş. UNGUREANU , S. CURTEANU
Dynamic System Sensitivity Analyses. II. Green Function Method. Comparison with the Direct Method. 742

G.JINESCU, V. LAVRIC
The Influence of the Mixing Degree upon the Liquid Phase Pneumatic Recycling Bioreactor Performance 750

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU , M. MUREŞEANU
Vibramicine (Doxycycline) Determination as Thiocyanate - Chromium Complex Salts (III) 757

M. STOICA , M. POPESCU
Chemical Processes Statistical Control Diagrams Based on Nuclear Techniques. Determination of the Tri - N(nonyl-phenyl) Phosphite Antioxidant Separation in the Butadiene α - Methylstyrene Rubber 762

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

G. MANEA
Opportunités pour la fabrication et l'utilisation de l'essence sans plomb 699

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, P. SÂRBU, G. GOLFINOPOULOS
Processus technologique de fabrication du p-xylène 704

R. VĂŢULESCU, T. BUDIU, I. SILBERG
Complexes de Co(III) à sulfamétine et sulfathiazole 712

I. SITARU, M. TEODORESCU
Oscillations de surface du plasma solide. II. Quantification des champs du plasma: plasmons 719

G. PÂRLEA, M. PÂRLEA
Calcul de quelques dimensions thermodynamiques à l'adsorbtion du cristalviolet et du bleu de méthylène des solutions aqueuses sur tuf volcanique 723

S. GUTT, G. GUTT ,Ş. IVĂŞCAN
Contributions au bilan des matériaux et énergétique au cas du processus de performation électrochimique 729

A. NIMARĂ, A. IOVI, C. MATEESCU, E. PRINCZ , L. MARTONY
Etudes concernant les engrais complexes à microélements. I. Engrais complexes à bore 738

S. UNGUREANU, S. CURTEANU
Analyse de sensibilité des systémes dynamiques. II. Méthode de la fonction Green. Comparaison avec la méthode directe 742

G.JINESCU, V. LAVRIC
Influence du degré de mélangeage sur la performance du bioréacteur à récirculation pneumatique de la phase liquide 750

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU ,M. MUREŞEANU
Détermination de la vibramicyne (dioxycycline) sous forme des sels complexes de tiocyanato - chrome (III) 757

M.STOICA , M. POPESCU
Diagramme de contrôle statistique des processus chimiques par l'intermède des techniques nucléaires. Détermination de la répartition de l'antioxydant tri-N (nonyle-phényle) phosphite en caoutchouc butadien α- méthilstryrénique 762

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

G. MANEA
Bedingungen zur Herstellung und Anwendung von bleifreiem Benzin in Rumänien 699

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN, P. SÂRBU, G. GOLFINOPOULOS
Technologischer Prozess zur Herstellung von p - Xylen 704

R. VĂŢULESCU, T. BUDIU, I. SILBERG
Co(III) - Komplexe mit Sulfametin und Sulfathiasol 712

I. SITARU, M. TEODORESCU
Oberflächenschwankungen des festen Plasmas.II. Qantisierung der Plasmafelder: Plasmone 719

G. PÂRLEA, M. PÂRLEA
Ermittelung einiger thermodinamischer Masswerte bei der Adsorbtion des Kristallviolettes und des Methylenblaus aus wässrigen Lösungen auf vulkanischem Tuff 723

S. GUTT, G. GUTT, Ş. IVĂŞCAN
Beiträge zum Bilanz der Werkstoffe und der Energie im Falle des elektrochemischen Bohrungsprozesses 729

A. NIMARĂ, A. IOVI, C. MATEESCU, E. PRINCZ ,L. MARTONY
Studien betreffend die komplexen Düngemittel welche Borenthalten 738

Ş. UNGUREANU, S. CURTEANU
Sensitivitätsanalyse der dynamischen Systeme.II. Die Methode der Green Function. Vergleich zur direkten Funktion 742

G. JINESCU, V. LAVRIC
Einfluss des Mischungsgrades auf die Arbeitsweise des Bioreaktors mit pneumatischer Wiedereinführung der flüssigen Phase 750

I. GĂNESCU, L. CHIRIGIU, M. MUREŞEANU
Ermittelung des Vibramyzins (Dioxyzyklins) in From von komplexe Thyozyanato-Chrom (111)-Salze 757

M. STOICA, M. POPESCU
Diagramme zur statistischen Bewertung der chemischen Prozesse auf Grund der Kerntechnik. Ermittelung der Abscheidung des Oxydationsschutzmittels tri-n (Nonyl-Phenyl) Phosphit in Butadien α -Methylenkautschuk 762

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern ,wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Г.МАНЕА
Современность производства и употребления бензина без свинца в Румынии 699

В.ПЭРЭУШАНУ,И.ПОНОРАН,П.СЫРБУ,Г.ГОЛФИНОПУЛОС
Технологический процесс производства р-ксилола 704

Р.ВЭЦУЛЕСКУ, Т.БУДИУ,И.ЗИЛБЕРГ
Комплексы Co (III) с сульфаметином и сульфатиазолом 712

И.СИТАРУ,М.ТЕОДОРЕСКУ
Поверхностные колебания твёрдой плазмы.II.Квантование поля плазмы: плазмоны 719

Г.ПЫРЛЯ,М.ПЫРЛЯ
Расчёт некоторых термодинамических параметров в адсорбции кристаллического фиолетового и метиленового голубого из водных растворов на пуццолане 723

С.ГУТТ,Г.ГУТТ,Ш.ИВЭШКАН
Вклад в материальном и энергетическом балансе в случае процесса электрохимического сверления 729

А.НИМАРЭ,А.ЙОВИ,К.МАТЕЕСКУ,Е.ПРИНЦ,Л.МАРТОНИ
Исследование комплексных удобрений с микроэлементами. I.Комплексные удобрения с бором 738

Ш.УНГУРЯНУ,С.КУРТЯНУ
Чусвтительный анализ динамических систем. II.Метод функции Грина.Сравнение с прямом методом 742

Г.ЖИНЕСКУ,В.ЛАВРИК
Влияние уровня перемешивания на качественные показатели биореактора с пневматической рециркуляцией жидкой фазы 750

И.ГЭНЕСКУ,Л.КИРИДЖИУ,М.МУРЕШАНУ
Определение вибромицина (доксициклина) в виде комплексных солей тиоцианат-хрома (III) 757

М.СТОЙКА,М.ПОПЕСКУ
Диаграммы статистического контроля химических процессов ядерными техниками.Определение распределения антиокислителя три-Н(нонил-фенил)фосфита в каучуке бутадиен α-метилстироловый 762

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

GHEORGHE MANEA

Oportunităţi pentru fabricarea şi utilizarea benzinei fără plumb, în România

C.Z.: 662.68

The paper tries to evidentiate the necessity of producing in Romania unleaded gasolene, following the regulations in force and the existing tendency of an ecological control upon the transportation means all over Europe.
The technical, economical and various other implications, resulting from the assimilation of the gasolene without toxical additives, are detailed. Estimations concerning the unleaded gasolene requirement for the next 10 years are made.

Parlamentul Comunităţii Economice Europene a hotărât, la sesiunea din luna aprilie 1989, ţinută la Bruxelles ca, începând cu anul 1993, toate automobilele comercializate în Europa să fie prevăzute cu dispozitive antipoluante. Conţinutul în Pb în benzina auto a fost redus, în aproape toate standardele din ţările dezvoltate economic, preconizându-se şi o dinamică a scăderii acestuia până la lipsa totală : în 1990 în SUA şi după 1990 în toate celelalte ţări dezvoltate [1].

Trebuie adăugată observaţia că reducerea (eliminarea) conţinutului de Pb în benzina auto face parte dintr-o acţiune largă ce prevede reducerea, în acelaşi timp, a concentraţiei oxidului de carbon (CO) în gazele eşapate, a cantităţii particulelor nearse de combustibil, a concentraţiei oxizilor de azot (NO_x), a nivelului de zgomot, a cantităţii de benzină evaporată din mecanismele unui autoturism [2].

Sunt de reţinut două efecte importante ale Pb conţinut în benzina auto: acela de poluant al mediului (sol şi aer) cu acest metal greu, toxic pentru om, animale şi vegetaţie şi acela de substanţă dezactivantă pentru catalizatorii conţinuţi în convertorul de reducere a concentraţiei de CO şi NO_x în gazele eşapate. Costul unui convertor catalitic este de 500 - 1000$ în SUA şi 3500 FF în Franţa (Paul Partney: Environmental Bonefits vs.cost: în Economic Impact nr.4, 1988 p.32-38).

În cele ce urmează, se va face referire numai la conţinutul de Pb în benzină, celelalte aspecte ale poluării, datorate funcţionării autovehiculelor, nefiind semnificativ abordate în România.

Calitatea benzinei auto, în România

Concentraţia în plumb a benzinei auto se situează, în România, la limita de 0,40 - 0,60 g/l, limită inferioară faţă de calitatea benzinei din alte ţări (tabelul 1). Urmările acestui conţinut ridicat de plumb, în afara efectelor negative asupra mediului înconjurător, se reflectă asupra :

- eficienţei mai scăzute a exportului;
- imposibilităţii alimentării cu benzină a autovehiculelor în tranzit, prevăzute cu convertoare catalitice ;
- lipsei benzinei fără Pb pentru autovehiculele ce se deplasează în afara graniţelor ţării;
- majorării cantităţii de componenţi pentru chimizare obţinuţi din prelucrarea ţiţeiului în rafinării.

Ing. GHEORGHE MANEA, Institutul Naţional de Cercetări Economice, Bucureşti

Tabelul 1

CONŢINUTUL DE PLUMB DIN BENZINA AUTO DIN ROMÂNIA, COMPARATIV CU PRODUSELE SIMILARE STRĂINE

Ţara (anul)	gPb/l benzină	Ţara (anul)	gPb/l benzină
România (1991)	0,40; 0,60	SUA (1973)	0,45
CEE (1986)	0,40	SUA (1980)	0,13
CEE (1990)	0,15	SUA (1986)	0,03
CEE (1993)	0,0	SUA(1988)	0,01
Norvegia (1983)	0,15	SUA (1990)	0,0
Suedia (1983)	0,15		

Sursa : Pentru România, STAS 176-80; pentru celelalte ţări, Hidrocarbon Processing, mai 1986, vol.65 nr.5 p.66

Tehnologia obţinerii benzinei fără Pb este bine cunoscută, inclusiv de către specialiştii din domeniul rafinării ţiţeiului din România; în mare aceasta presupune măsuri de tipul următor:

- respectarea unei anumite compoziţii chimice*;
- asigurarea componenţilor chimici, necesari;
- modificarea (completarea) instalaţiilor tehnologice din rafinăriile de ţiţei**;
- pregătirea reţelei de transport, depozitare şi distribuire a benzinei fără Pb; compatibilizarea unor repere din material plastic cu noii aditivi conţinuţi în benzina fără plumb (MTBE, de exemplu);
- importul preferenţial al ţiţeiului uşor, fără sulf sau cu îndepărtarea ulterioară a sulfului.

Cu referire la obţinerea benzinei fără Pb în ţara noastă, trebuie făcute următoarele precizări :

La rafinarea ţiţeiului predomină funcţia chimică şi nu cea energetică. Rafinăriile s-au construit integrate cu platforme petrochimice; componenţii obţinuţi prin prelucrarea ţiţeiului fiind şi materii prime în industria petrochimică. În perioada 1980 - 1989, necesarul de componenţi pentru chimizare s-a situat în jurul a 4-5000 mii t/an, disponibilul fiind continuu, sub nivelul necesarului [3].

Pentru asigurarea componenţilor de chimizare cantitativ şi calitativ necesari industriei petrochimice (la structura producţiei şi tehnologiilor tipică anului 1989) trebuie prelucrată o cantitate de 20-30 mil. t ţiţei anual. Randamentul de transformare a ţiţeiului în componenţi de chimizare a fost de 6,7% în anul 1980 şi 9% în anul 1989.

Modificarea raportului dintre funcţia chimică a rafinăriilor şi cea energetică (producerea combustibililor petrolieri) nu formează obiectul prezentului studiu. Nu optăm nici pentru importul componenţilor de chimizare pentru a stimula astfel producerea benzinei fără plumb. Dar se consideră necesară redimensionarea capacităţii de rafinare a ţiţeiului în România, concomitent cu restructurarea industriei petrochimice, iar în acest proces de elaborare a strategiei de dezvoltare a industriei rafinării ţiţeiului şi petrochimice este necesar să se ţină seama şi de necesitatea obţinerii benzinei fără Pb.

Eforturile financiare mari ce le presupune adoptarea tehnologiilor la obţinerea benzinei fără Pb (tabelul 2) implică, obligatoriu, o politică naţională în acest domeniu.

Asigurarea aditivilor antidetonanţi, de tipul MTBE presupune existenţa tehnologiilor, instalaţiilor de fabricare şi a materiilor prime; dintre aceste condiţii, ultima este cea care nu este realizată în România. Trebuie găsite soluţii, deoarece MTBE condiţionează eliminarea aditivilor pe bază de plumb; producţia mondială de MTBE a fost de 2670 mii t în anul 1985, 10120 mii t în 1990 şi se preconizează a ajunge la circa 20 000 mii t în anul 1994 [11].

---

* Componenţii benzinei fără Pb provin din procese de distilare, cracare catalitică, reformare catalitică la care se adaugă alchilaţi, izomerizaţi, butan, izopentan şi esteri sau eteri organici - ca antidetonanţi - de tipul MTBE (metil terţ-butileter).

** Trebuie să se ţină seama că următoarea etapă previzibilă este obţinerea benzinei şi fără benzen. În ţările membre ale CEE s-a fixat deja conţinutul de benzen în benzină la 5%; în perspectivă el va trebui redus la 3% şi apoi la 1% deoarece benzenul este cancerigen (L'Usine Nouvelle nr.2216, 20 aprilie 1989 p.72)

Tabelul 2

EFORTURI FINANCIARE NECESARE OBŢINERII BENZINEI FĂRĂ ADITIVI PE BAZĂ DE PLUMB

Ţara zona	Obiectiv	Eforturi necesare	Bibliografie
Comunitatea Economică Europeană	Asigurarea catalizatorilor pentru convertoare	1988-17 t platină 1993-32 t platină	[1]
Europa Occidentală	Fabricarea convertoarelor catalitice pentru gazele de eşapare auto	În anul 1992, piaţa va reprezenta 20 mil.buc.convertoare.Valoarea totală -1 mrd. lire sterline	
Europa Occidentală	"Reformularea" benzinei auto în perspectiva anului 2000	6 mrd. dolari	[4]
SUA	Prelucrarea ţiţeiului greu pentru a obţine benzină şi motorină în rafinăria Chevron (modernizare)	1 mrd. dolari	[5]
	Modernizarea unei rafinării din Alaska pentru obţinerea de benzină fără Pb.Capacitate 5 mil. t/an	750 mil. dolari	[5]
	Firma General Motors: Reducerea gradului de toxicitate a gazului de eşapare prin promovarea activităţii de cercetare-dezvoltare	120-125 mil.dolari anual (1970-1980); 1 mrd.dolari după anul 1989	[6]
	"Reformularea" benzinei auto până în anul 2000 (benzină nepoluantă)	22 mrd. dolari investiţi în rafinării. Creşterea costurilor de producţie cu 7-12 cenţi/gal	[4]
Franţa	Alchilarea hidrocarburilor pentru a obţine componenţi pentru benzina auto fără Pb. Capacitate 500 t/zi	150 mil. FF	[7]
	Înlocuirea tubulaturii din poliamidă din construcţia autoturismelor cu tuburi multistrat rezistente la benzină fără Pb	Investiţii de 2 mil. FF	[8]
Anglia	Firma Johnson Matthey îşi va spori capacitatea de producţie a convertoarelor astfel :	1990-1 mil.buc. 1995-6 mil.buc. 2000-10 mil.buc.	[9]
Venezuela	Modernizarea unei rafinării pentru obţinerea de combustibili auto	1,2 mrd.dolari	[10]

Aprecierea necesarului de benzină fără plumb.

Pentru piaţa internă aprecierea se face în funcţie de următoarele elemente:

- producţia totală de benzină, în anul 1989, a fost de 6074 mii t, exportul de 4640 mii t, consumul intern rezultat fiind de 1434 mii t.

- producţia internă de autoturisme a oscilat între 90-144 mil. buc/an în ultimii 10 ani, exportul situându-se la aproximativ 50% din volumul producţiei (61-69 mii buc/an, în perioada 1986-1989), iar importul (între 1000-1500 buc/an) nefiind semnificativ. Numărul autovehiculelor fabricate, ce revine la 10000 locuitori se găseşte la limita inferioară a ţărilor europene (62 buc. în România), după cum se poate observa din datele tabelului 3 comparativ cu 608 buc. în Franţa, 121 buc. în Cehoslovacia etc.

- creşterea numărului de autoturisme achiziţionate de populaţie ca urmare a convertibilităţii leului, liberalizării importului de autoturisme, creşterii producţiei interne - soluţie de eficientizare a fabricaţiei proprii.

Tabelul 3

NUMĂRUL DE AUTOTURISME FABRICATE CE REVINE LA 100000 LOCUITORI ÎN ROMÂNIA ŞI ÎN UNELE ŢĂRI CU REFERINŢĂ ÎN ANUL 1989

Ţara	Buc.	Ţara	Buc.
1	2	3	4
România	62	Polonia	76
Anglia	227	Spania	437
Cehoslovacia	121	Suedia	495
Franţa	608	URSS	42
R.F.Germania	736	Iugoslavia	680
Italia	342		

Tabelul 4

APROXIMAREA NECESARULUI DE BENZINĂ PENTRU AUTOTURISMELE DIN ROMÂNIA, ÎN PERSPECTIVA ANULUI 2000 (mii t)

	1989	1990	1995	2000
	1	2	3	4
Benzina auto, consum intern :	1434	982		
- varianta maximală	-	-	2600	4100
- varianta minimală	-	-	2100	2800
Benzină pentru turism :				
- tranzit (intern)	...	...	100	150
- extern	...	...	100	150
Total anual :				
- varianta minimală	...	...	2300	3100
- varianta maximală	...	...	2800	4400

Faţă de aceste consideraţiuni se poate aprecia, la orizontul anului 2000 o variantă a numărului de autoturisme cuprins între o dublare şi o triplare a parcului (cu deplasarea acestuia şi către posesorii din mediul rural, întreprinzători particulari etc.).

În aceste condiţii, faţă de consumul de benzină de 1434 mii t realizat în anul 1989, în anul 2000, cantitatea de benzină s-ar putea situa între 4100 mii t, varianta maximală, şi 2800 mii t, în varianta minimală (tabelul 4).

Cunoscând că 15-20% din masa ţiţeiului se transformă în prezent în benzină auto în rafinăriile din România (faţă de 40% în SUA), rezultă că în anul 2000, la un randament de transformare îmbunătăţit de 25-30% ar fi necesară o cantitate de 15-20 mil t ţiţei/an sau de 2-3 ori mai mult decât resursele proprii de ţiţei.

Deoarece întreaga cantitate de benzină auto se presupune că în anul 2000 va fi lipsită de aditivi pe bază de plumb, va fi necesară înlocuirea acestora cu aditivi organici de tipul MTBE. La un adaos de 5-15% MTBE la benzină [12], necesarul de acest tip de aditiv se va ridica, în medie, la 400 000t/an, organizarea producţiei trebuind făcută încă de acum, poate prin reactualizarea investiţiei prevăzută pe platforma petrochimică Midia.

Revenind la datele din tabelul 4, evidenţiem că priorităţile în obţinerea benzinei fără Pb totalizează 100-300 mii t/an destinate mijloacelor de transport pentru turism (intern şi extern);producţia acestei cantităţi încă de acum ar ajuta la organizarea producţiei pe scară mai largă, în perspectivă, a acestui combustibil.

Instrumente guvernamentale de promovare a utilizării benzinei fără aditivi pe bază de plumb.

Se întâlnesc sub forma :

- taxelor pe benzina cu aditivi pe bază de Pb. O asemenea legislaţie se aplică în Finlanda, Germania, Olanda, Norvegia, Suedia, Elveţia, Marea Britanie, încă din anul 1986;

- autorizarea fabricării numai a autovehiculelor prevăzute cu convertoare catalitice şi consum de benzină fără Pb(începând cu anul 1984, toate autovehiculele fabricate în Germania, de exemplu, se vor găsi sub incidenţa acestei prevederi);

- reducerii preţului de vânzare al benzinei fără Pb. De pildă, în Franţa, în anul 1990, benzina cu Pb s-a vândut cu preţuri de 5,30-5,32 FF/l, faţă de cea fără aditivi, al cărui preţ s-a situat între 5,18-5,05 FF/[8];

- facilităţilor fiscale la importul autoturismelor nepoluante [6];

- normele de calitate impuse calităţii gazelor de eşapare;

- politicilor fiscale favorabile promovării combustibililor auto nepetrolieri (benzină sintetică, alcooli vegetali, hidrogen, gaze naturale [12]).

Un inventar al tuturor formelor de taxare a mijloacelor de transport cu scopul protecţiei mediului a fost făcut cu prilejul Conferinţei Europene a Ministerelor de Transport [13] (1990), concluzionându-se că obiectivul acestor politici de taxare este acela de a internaliza costurile protecţiei mediului în structura de preţuri a combustibililor, maşinilor, parkingului etc.

Propuneri pentru promovarea benzinei fără plumb în România

Pe termen scurt, industriile prelucrării ţiţeiului, a construcţiei de autoturisme nu sunt pregătite pentru a trece la fabricarea şi utilizarea benzinei fără Pb.

Esenţiale sunt atât reconsiderarea raportului dintre funcţia energetică şi chimică a rafinăriilor, cât şi elaborarea corespunzătoare de strategii şi politici de restructurare a industriei petrochimice şi a celei de rafinare a ţiţeiului. Disponibilitatea fondurilor financiare corespunzătoare acestor strategii poate restricţiona serios obţinerea benzinei fără Pb (tabelul 4), mai ales, că în perspectiva anului 2000, benzina va trebui "reformulată", să corespundă şi condiţiilor impuse pentru conţinutul în sulf, benzen etc., ceea ce implică tehnologiile de fabricare şi măreşte costurile de fabricaţie (cu 7-12 cenţi/gal. de benzină, în SUA) [4].

În industria construcţiilor de autoturisme se impune modernizarea activităţii acesteia, astfel ca viitoarele autovehicule (treptat până în anul 2000) să se încadreze în normele europene de calitate a gazelor eşapate. Lipsa catalizatorilor necesari purificării gazelor în convertor (catalizatori de tipul Pt, Rh) va face necesară importarea acestor dispozitive care se produc astăzi, de un număr foarte mic de firme.

Concomitent cu pregătirea perspectivei obţinerii benzinei fără Pb şi a fabricării autoturismelor performante ecologic pot fi luate măsuri de tipul următor :

- Modificarea normelor de calitate a benzinei auto, de a se reduce conţinutul în Pb de la 0,40 la 0,15 g/l;

- Organizarea producţiei de benzină fără Pb în rafinăriile care nu sunt cuplate cu platforme petrochimice;

- Încurajarea fabricării autoturismelor de mic litraj, a electromobilelor prentru reducerea în valori absolute, a consumului de benzină;

- Impunerea de taxe vamale şi majorarea impozitelor pentru autoturismele vechi, importate din Occident, caracterizate prin grad ridicat de poluare;

- Promovarea combustibililor sintetici(metanol, etanol etc.) ca atare sau în amestec cu benzina pentru reducerea necesarului de aditivi pe bază de Pb.

Se poate concluziona că ţara noastră nu se poate înscrie în ritmul graficului european de trecere la utilizarea benzinei fără aditivi pe bază de Pb, dar această etapă trebuie şi poate fi pregătită de acum regăsindu-se şi ca un criteriu, în restructurarea şi modernizarea industriilor rafinării ţiţeiului, petrochimiei, construcţiei de autoturisme.

Bibliografie

1. ESCANDE, P., L'Usine Nouvelle, nr.2209, 2 martie 1989, p.18
2. GOAT, D., L'Usine Nouvelle, nr.2282, 13 sept 1990, p.102
3. MANEA, G., Tribuna Economică, nr.5, 2 febr.1990 p.7, nr.7, 16 februarie 1990, p.8 şi nr.8, 23 febr.1990, p.8
4. xxx Hydrocarbon Processing, sept 1990, p.18
5. xxx Hydrocarbon Processing, octombrie 1986, p.25
6. DĂDUIANU-VASILESCU, I., Probleme Economice, Ed.INCE, nr.35, 1990, p.30
7. ESPOSITO, O., L'Usine Nouvelle, nr.2216, 1989, p.70
8.xxx L'Usine Nouvelle, nr.2281, august 1990, p.102
9. xxx Informare economico-operativă, INCE nr.20/6092/23 martie 1990, p.4
10. xxx Compressed Air, **89**, nr.10, 1984, p.21
11. xxx European Chemical News, 5 martie 1990, p.13
12. APOSTOLESCU, N. şi SFINŢEANU, D., Automobilul cu combustibili neconvenţionali, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1982, p.103
13. xxx European Conference of Ministers of Transport, Transport Policy and the Environment, Paris, 1990

Intrat în redacţie : 6.XII.1992

VICTOR PĂRĂUŞANU
ILEANA PONORAN
PETRUŢA SÂRBU
GEORGIOS GOLFINOPOULOS

Proces tehnologic de fabricare a p-xilenului

C.Z. : 547.534.2

This paper presents a comparative study on the performances got with 3 p- xylene synthesis processes and renders evident the technological advantage of the methanol conversion process, in getting certain aromatic hydrocarbons having high economic value

Catalizatorii zeolitici au deschis căi noi de aplicaţii în multe domenii ale industriei chimice, mai ales datorită posibilităţilor multiple, de modificare a selectivităţii lor faţă de produsul dorit.

Un domeniu de importanţă majoră, care a beneficiat de introducerea în practică a catalizatorilor zeolitici, a fost acela al fabricării hidrocarburilor aromatice în general şi în mod deosebire al p-xilenului. Numeroase variante tehnologice şi noi tehnologii au fost elaborate şi aplicate industrial în ultimii ani.

Criza petrolieră din deceniul 1974-1984 a stimulat puternic cercetările în domeniul tehnologiilor neconvenţionale bazate pe gaze naturale şi cărbuni, printre acestea un loc important ocupând procesele de conversie ale metanolului la hirocarburi. Dintre variantele posibile de proces, Firma Mobil Oil a finalizat procedeul MTG-Methanol to Gasoline, trecând prin etapele pilot cu strat fix de catalizator cu capacitatea de prelucrare de 4-8 l metanol/zi, instalaţie experimentală demonstrativă cu capacitate de prelucrare de 600 l metanol /zi şi în final cu instalaţia industrială din Noua Zeelandă care a intrat în funcţiune în 1987 şi produce 570.000 t/an benzină din metanol [1,2,3].

Zeoliţii utilizaţi în aceste procese aparţin în cele mai multe cazuri clasei pentasililor, cu reprezentantul cel mai cunoscut şi cel mai cercetat şi utilizat practic, zeolitul ZSM-5, cu conţinut ridicat de siliciu, sintetizat pentru prima dată de cercetătorii Firmei Mobil Oil.

Avantajele principale ale acestui zeolit la aplicarea în procesele catalitice de obţinere a p-xilenului constau în stabilitatea sa termică deosebită, structura sa cristalină menţinându-se până la temperaturi în jur de 1000 ^{o}C, stabilitatea sa la acizi şi baze puternice, ceea ce permite aplicarea a numeroase procedee de modificare prin extracţii, schimb ionic sau impregnare. Dimensiunile de pori ale zeolitului ZSM-5 sunt apropiate de ale moleculelor hidrocarburilor aromatice C_8, astfel că selectivitatea de formă pentru aceste molecule poate fi exploatată pe larg , cu rezultate deosebit de interesante [4,5].

Variante de proces

Dintre procesele noi realizate în ultimii ani, ca urmare a proprietăţilor deosebite ale zeolitului ZSM-5, procesele de conversie ale compuşilor organici oxigenaţi şi în primul rând ale metanolului la hidrocarburi, aromatizarea parafinelor inferioare şi olefinelor, alchilarea hidrocarburilor aromatice cu metanol şi obţinerea directă a hidrocarburilor aromatice din gaz de sinteză reprezintă pe cele mai importante.

Dintre aceste numeroase procedee s-au verificat experimental, utilizând zeolitul ZSM-5, următoarele variante tehnologice: aromatizarea parafinelor inferioare; alchilarea toluenului cu metanol şi conversia metanolului.

Condiţiile de lucru, randamentele în hidrocarburi lichide şi distribuţia produselor în fracţiunea lichidă, în care se regăseşte *p*-xilenul, sunt prezentate în tabelul 1.

Prof.dr.ing. VICTOR PĂRĂUŞANU , conf. dr.ing. ILEANA PONORAN şi ing. PETRUŢA SÂRBU, Academia de Studii Economice, dr. ing. GEORGIOS GOLFINOPOULOS, Universitatea Politehnică, Bucureşti

Tabelul 1

VARIANTE DE PROCES PENTRU OBŢINEREA *p*-XILENULUI PE CATALIZATOR ZEOLITIC H-ZSM-5

	Aromatizare parafine	Alchilare toluen cu metanol	Conversie metanol
A. Condiţii de lucru			
Materia primă:	n-Hexan	Toluen-Metanol	Metanol
Temperatură, °C	340	320	370
Viteză spaţială, ore^{-1}	2	0,5	1
B. Randament în fracţie lichidă organică, % greutate	30,30	99,4	51,2
C. Compoziţia fracţiei lichide organice, % greutate			
Hidrocarburi alifatice C_6-C_7	35,25	1,25	45,28
Benzen	4,06	0,63	0
Toluen	23,55	61,31	9,68
Etilbenzen	2,74	0,24	1,85
p-Xilen	4,87	15,38	16,60
m- Xilen	10,60	12,77	10,39
o-Xilen	4,49	5,28	3,94
Etiltolueni	5,35	0,11	5,95
Pseudocumen	1,56	2,24	4,40
Mesitilen	0,10	0,23	0
Hemimeliten	0,67	0,85	1,11
Dureni	0,43	0,45	0,50
Fracţie C_{10}^{+}	6,33	0,29	0,30

Aceste date au servit pentru selectarea variantei optime de proces. Se menţionează că datele experimentale sunt obţinute în condiţii optime de lucru, în ceea ce priveşte temperatura şi viteza spaţială.

Datele din acest tabel arată că în cele trei variante de proces cercetate, conţinutul de xileni în produsele de reacţie variază de la 20% în procesul de aromatizare a n-hexanului, la 30% în procesele de alchilare a toluenului cu metanol şi conversia metanolului.

In ceea ce priveşte gradul de valorificare a materiei prime, exprimat ca randament în fracţiunea lichidă organică, varianta cea mai favorabilă pare a fi alchilarea toluenului cu metanol. Trebuie subliniat însă că această variantă utilizează ca materie primă o hidrocarbură aromatică, toluenul, astfel că varianta cea mai interesantă este conversia metanolului.

In acest proces peste 60% din materia primă, metanolul, se transformă în fracţiune organică lichidă.

Concentraţia xilenilor în această fracţiune este de 30%, din care mai mult de jumătate este *p*-xilen. Această compoziţie, foarte favorabilă, uşurează în continuare tehnologiile de separare a *p*-xilenului. Pe lângă fracţiunea lichidă organică, în proces mai rezultă o fracţie de hidrocarburi necondensate, în principal fracţiunea C_2-C_4, care printr-o reacţie suplimentară de aromatizare, măreşte randamentul global în hidrocarburi aromatice şi corespunzător în *p*-xilen. Această fracţiune poate fi însă valorificată şi ca atare prin separarea etenei şi propenei.

Un alt avantaj al procedeului de obţinere a hidrocarburilor aromatice prin conversia metanolului, mai ales în perspectiva reducerii disponibilului de ţiţei pe piaţa mondială, constă în baza de materii prime mai largă. In acest context, se ştie că metanolul poate fi fabricat plecând de la gaze naturale, cărbuni, reziduuri organice şi biomasă celulozică.

Studii de optimizare

Datele de literatură şi rezultatele obţinute în cadrul studiilor anterioare arată că rezultatele optime, în ceea ce priveşte randamentele în hidrocarburi aromatice, se obţin pe zeolitul H-ZSM-5 modificat cu Na, Pb şi Zn [5].

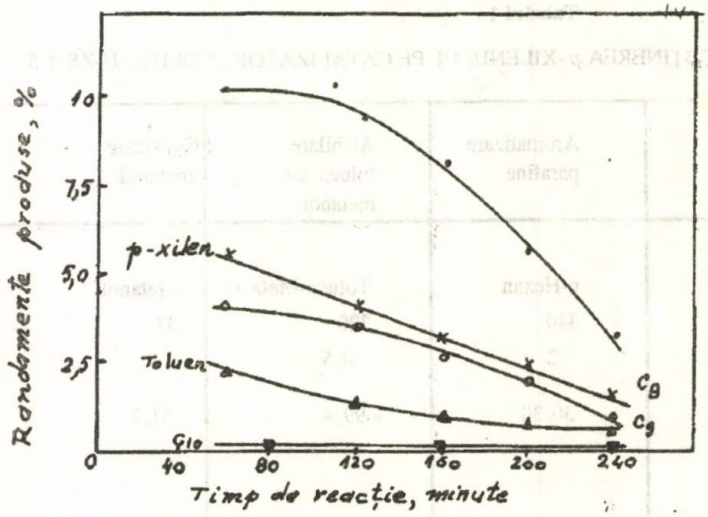


Fig.1. Randamentele în hidrocarburi aromatice obținute în reacția de conversie a metanolului pe zeolit Na-ZSM-5-PA_

Acești catalizatori sunt sensibili la cocsare, care pe de o parte mărește selectivitatea în izomerii cu valoare practică ridicată, p-xilenul și pseudocumenul, iar pe de altă parte micșorează activitatea catalizatorilor. Ca urmare, dependențele de randament în funcție de timp pot conduce la curbe complicate sau minime. Pentru stabilirea gradului optim de cocsare s-au analizat curbele - randament în funcție de timpul de funcționare pe catalizatori pe bază de zeolit H-ZSM-5-PA modificat cu Na, Pb, și Zn, pentru hidrocarburile aromatice C_7-C_{10}.

In figura 1 sunt prezentate curbele de randament în toluen, *p* -xilen, fracție aromatică C_8, C_9 și C_{10}, obținute în reacția de conversie a metanolului pe zeolitul Na-ZSM-5-PA. Datorită sensibilității ridicate la cocsare a acestui catalizator, randamentele în hidrocarburi aromatice scad continuu în timp de la 5% la 2,5% pentru xilen după patru ore de reacție, în timp ce randamentul global în hidrocarburi aromatice C_8 scade de la 10% la 3%, în același interval de timp.

Toluenul și hidrocarburile alchilaromatice C_9 și C_{10} se formează în cantități relativ mici și după patru ore de reacție se reduc la mai puțin de 2%.

Reprezentarea similară pentru zeolitul H-ZSM-5-PA modificat în cursul cristalizării cu Pb este prezentată în figura 2.

Acest catalizator prezintă o bună stabilitate în timp, astfel că mărirea selectivității de formă prin blocarea parțială a porilor zeolitului de către depunerile de cocs, are ca efect creșterea randamentelor în *p* -xilen și hidrocarburi aromatice C_9, fracțiune care conține în principal pseudocumen, după care scade monoton formând curbe de randament-timp cu un maxim larg, aplatizat , optimumul corespunzând la un grad de cocsare obținut după 3-5 h de funcționare. Acest maxim este de peste 10% în cazul *p* - xilenului și de

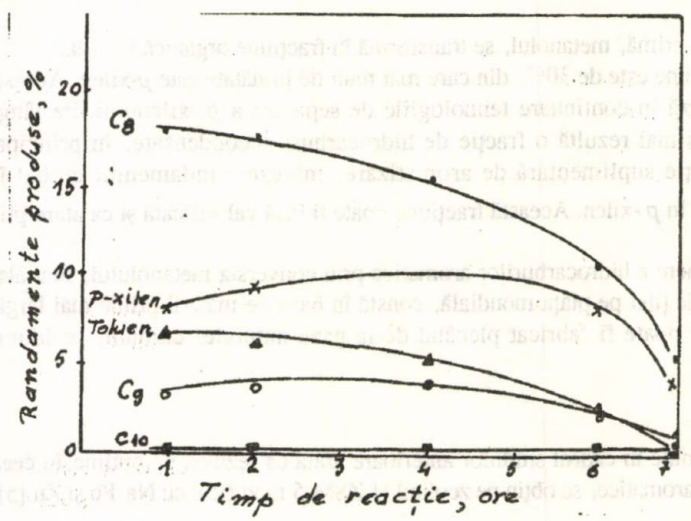


Fig.2. Randamentele în hidrocarburi aromatice obținute în reacția de conversie a metanolului pe zeolit H-ZSM-5-PA modificat cu Pb

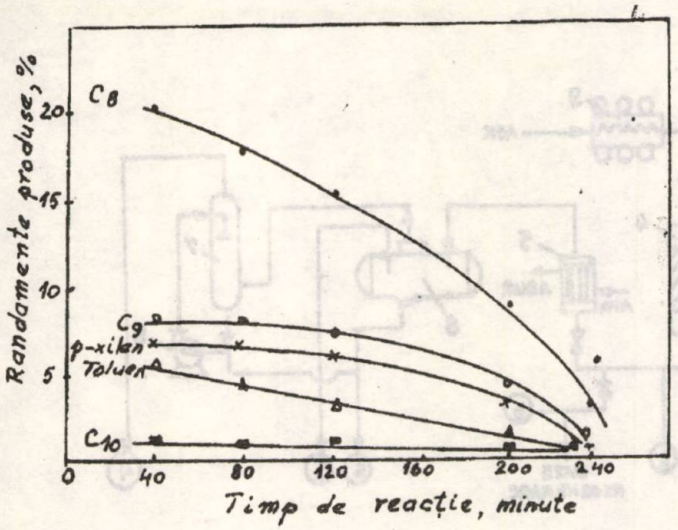


Fig.3. Randamentele în hidrocarburi aromatice obţinute în reacţia de conversie a metanolului pe zeolit H-ZSM-5-PA modificat cu Zn

aproape 5% pentru fracţia C_9. Randamentul total în xileni este de 18% şi scade în acest interval de timp la 15%.

Toluenul se formează cu randamente iniţiale de 7% şi în decurs de 6 h scade treptat la circa 4%. Pe acest catalizator, hidrocarburile aromatice C_{10}, dintre care de interes practic este 1,2,4,5- tetrametilbenzenul (durenul) se formează în cantităţi neînsemnate, respectiv sub 0,3%.

Datele experimentale din figura 3, obţinute pe zeolitul H-ZSM-5 modificat cu Zn, evidenţiază o comportare diferită de a celorlalţi doi catalizatori.

Randamentele iniţiale în hidrocarburi aromatice sunt mari, pe catalizatorul proaspăt ajungând la peste 20% în cazul xilenilor, de peste 5% pentru toluen şi circa 1% pentru tetrametilbenzen(duren). Selectivitatea de formă a acestui catalizator este însă mai redusă, ceea ce se reflectă în randamentul iniţial de *p*-xilen de numai 7%, randamentul iniţial în pseudocumen, componenta majoritară în fracţiunea C_9, depăşind 7%. Se constată însă o sensibilitate ridicată la cocsare, ceea ce face ca toate curbele de randament-timp şi în special fracţiunea C_8 , să prezinte un mers descendent accentuat.

Analiza comportării catalizatorilor pe bază de zeolit H-ZSM-5 modificat cu Na, Pb şi Zn conduce la concluzia că performanţe optime în procesul de obţinere a hidrocarburilor alchilaromatice şi în deosebi a p-xilenului prin conversia metanolului, se obţin pe catalizatorul modificat cu Pb şi cocsat parţial, cu un conţinut de cocs care corespunde la o perioadă de funcţionare în regim activ de reacţie de 3-5 h. In aceste condiţii randamentul în *p*-xilen este de 10,4%, cel în pseudocumen de 4,6% şi în cazul toluenului de 6,1%.

Rezultă totodată cantităţi recuperabile de *m*-xilen şi *o*-xilen. Prin izomerizarea *m*-xilenului, care nu are utilizări directe în industria petrochimică, randamentul în *p*-xilen, plecând de la metanol, poate fi mărit până la 15%, randament similar cu cel obţinut în procesul clasic de reformare catalitică a benzinei de distilare atmosferică.

Proces tehnologic de conversie catalitică a metanolului

Rezultatele prezentate duc la concluzia că procedeul de obţinere a hidrocarburilor alchilaromatice prin conversia catalitică a metanolului, poate constitui o tehnologie competitivă de obţinere a *p* -xilenului, care are avantajul că nu este dependentă de materii prime petroliere.

In figura 4, se prezintă o schemă de principiu a acestui procedeu, considerând că ciclul de reacţie este destul de lung pentru a permite utilizarea unui reactor cu strat fix de catalizator.

Conform acestei scheme, metanolul este preluat din rezervorul *1* cu pompa *2*, preîncălzit cu abur în schimbătorul de căldură *5* şi trecut peste catalizatorul din reactorul *4*. Acesta este menţinut la o temperatură de 360°C, cu o viteză spaţială de $1h^{-1}$ metanol lichid. Se montează două reactoare în paralel. După 5h de reacţie, reactorul se trece în faza de regenerare, care se face cu aer încălzit la 450°C în cuptorul *9*. Produşii de reacţie părăsesc reactorul *4*, sunt răciţi cu apă în schimbătorul de căldură *5*, după care sunt separaţi în vasul colector 6. Aici rezultă un flux gazos, care după spălare cu apă în coloana *7*, pentru îndepărtarea

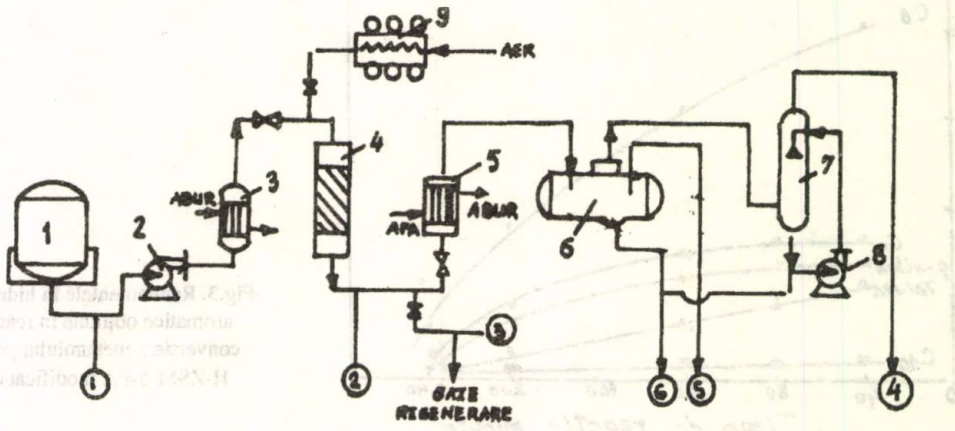


Fig.4. Schema tehnologică a procesului

urmelor de metanol nereacţionat şi dimetileter, se trimit la o instalaţie de separare olefine C_2-C_4(fluxul notat pe schemă cu cifra 4). Din vasul separator *6* se colectează fluxurile *5* şi *6* şi anume stratul apos, care conţine majoritatea metanolului nereacţionat, care după amestecare cu lichid de spălare de la coloana *7* se trimite la un bazin de epurare biologică a apelor reziduale.

Fluxul 5 constituit din fracţiunea lichidă organică, conţine hidrocarburi aromatice C_6-C_{10} şi poate fi prelucrat într-o instalaţie convenţională de separare hidrocarburi aromatice, care cuprinde extracţia acestora cu solvenţi selectivi, fracţionarea hidrocarburilor aromatice benzen-toluen-xileni(BTX), separarea p-xilenului pe site moleculare PAREX, izomerizarea *m*-xilenului, separarea prin operaţii de superfracţionare a benzenului, toluenului, etil-benzenului, *o*-xilenului şi pseudocumenului.

In tabelul 2 se prezintă bilanţul general de materiale, bilanţurile pe elemente şi compoziţia completă a fluxului 2 din schema tehnologică, pentru o prelucrare de 1000000 t de metanol/an, în condiţiile optime de lucru.

Din acest proces de prelucrare rezultă 75000 t/an *p*-xilen alături de alte produse petrochimice, cu valoare ridicată, cum sunt etena, propena, toluenul, *o*-xilenul, pseudocumenul, gaz sintetic lichefiat etc.

Analiza economică a procesului

Analiza economică efectuată în lucrare are ca obiectiv evidenţierea gradului de competitivitate a procedeului propus, în conjunctura economică mondială prezentă.

Luând în considerare stabilizarea relativă a preţului barilului de ţiţei, a cărui fluctuaţie în jurul valorii de 18 $ barilul de ţiţei a fost nesemnificativă în ultimii ani, se constată o relativă stabilitate şi la principalele produse petrochimice.Aceste evoluţii sunt prezentate grafic în figura 5 şi reprezintă valori medii anuale, pe baza unor surse bibliografice multiple. [6]

Preţul mediu al metanolului în anul 1989 a fost de 165 $/t, iar al etenei de 760 $/t [7]

Aceste două produse cu fluctuaţii foarte mari de preţuri pe parcursul anilor analizaţi nu au fost cuprinse în diagramele din figură. Pe baza acestor date şi a performanţelor procesului ,prezentate sintetic în tabelul 2, şi luând în considerare randamentele de prelucrare ale fracţiunilor olefinice şi aromatice realizate în prezent în instalaţii în funcţiune, ca şi repartizarea procentuală a cheltuielilor în structura costului, s-a întocmit calculaţia economică prezentată în tabelul 3.

Preţul de cost al *p*-xilenului rezultat, de 1200 $/t este apreciabil mai mare decât preţul de vânzare pe piaţa mondială, care în perioada 1985-1988 a oscilat în jurul a 600 $/t, cu tendinţa în 1990 de a urca la 700 $/t. Rezultă deci că preţul de 170 $/t metanol, practicat pe piaţa mondială este încă prea ridicat pentru a face competitiv acest procedeu.

In cazul unei uzine integrate sinteză-conversie metanol, în care costul metanolului revine la circa 100 $/t,

Tabelul 2

BILANȚ GENERAL DE MATERIALE

Temperatura(C): 375 Metanol alimentat (kt/an): 1000,002 Densitate gaze(g/l):1,7543727
Densitate ape (g/cc): 0,9874182 Produse(kt/an_) : 966,18339
Gaze: 235,77015 Fr.C_{6+} : 168,1082 Ape : 562,30504
Bilanț (%) Total : 96,618148 CH: 95,53614 C: 96,286368 C_2: 97,238364
Randament Fr.C_{6+} (%) : 16,810787 Conversie globală metanol (%) : 96,61493

Component	% Masa	% Moli	% Atomi C
H_2	0,043169315	0,54386208	-
C_1	0,94830084	1,5023205	1,9029752
C_2	4,1374377	3,7487073	9,4887804
C_3	4,7806932	2,7555679	10,464491
C_3'	5,88511484	3,5548086	13,496972
i-C_4	4,1492296	1,81445	9,1823253
n-C_4	0,54794343	0,2396146	1,2126094
1+i-C_4	0,85602159	0,38779731	1,9631959
2-C_4	0,76554776	0,3468106	1,7557037
i-C_5	1,2126794	0,4272076	2,703177
n-C_5	0,11634562	0,040986707	0,2593454
$C_{5'}$	0,83847232	0,29951825	1,8959913
PC_6 - C_7	1,8060372	0,58723655	4,0596988
benzen	0,45585909	0,14834503	1,1272948
toluen	2,7334146	0,75408417	6,6789089
etilbenzen	0,37582276	0,089981602	0,9112485
p-xilen	5,146684	1,2322481	12,479042
m- xilen	2,9717837	0,71152119	7,2056132
0-xilen	1,002194	0,23995094	2,429996
A9(ET)	0,96391579	0,20385187	2,3216885
A9(PSC)	1,0630912	0,2248258	2,5605626
A9(HM)	0,14267346	0,030173021	0,3464343
D+i-D	0,12353433	0,023395062	0,29622103
C_{10+}	0,61419183	0,10532058	1,4809886
apă	54,695028	77,106969	
metanol	3,5035547	2,7779793	3,5200217
DME	0	0	0
Total	100	100	100

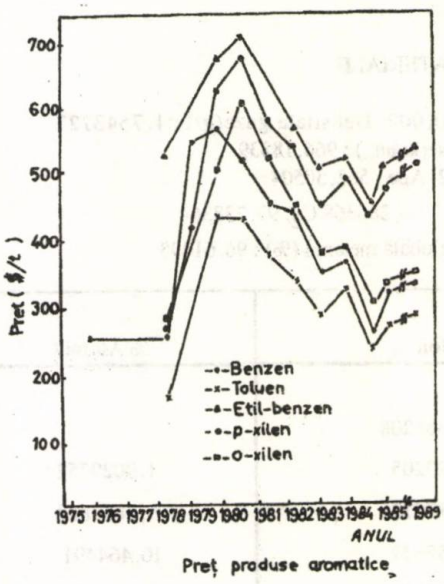


Fig.5. Preț produse aromatice

Tabelul 3

SINTEZA DATELOR ECONOMICE PENTRU PROCEDEUL DE FABRICARE A P-XILENULUI DIN METANOL
Capacitate : 75000 t/an *p*-xilen

Elementul	Unitate de măsură	Preț unitar, $/UM	Cantitate, kt/an	Valoare, mii $/an
A. Cheltuieli:				
1. Materii prime(metanol)	t	165	1.000	165000
2. Utilități	% din total costuri	11,6	-	24500
3. Amortizări	- " -	6,0	-	17.000
4. Salarii + cheltuieli generale	- " -	2,9	-	6000
Total costuri				212500
B. Recuperări :				
1. Gaze combustibile	t	70	10	700
2. Etenă	t	760	40	30400
3. Propenă	t	530	55	29150
4. Gaze sintetice lichefiate	t	220	45	9900
5. Fracțiune C_4	t	295	47	13875
6. Fracțiune C_5	t	195	20	3900
7. Benzen	t	395	4	1580
8. Toluen	t	310	25	7750
9. Etilbenzen	t	580	3	1740
10.o-Xilen	t	380	9	3420
11.Pseudocumen	t	900	10	9000
12.Component benzină	t	295	60	17700
Total recuperări				127405
C. Total costuri (A - B)				90095
D. Preț de cost p-xilen 90095 : 75 = 1200 $/t				

rezultă un cost al p-xilenului de 393 $/t şi deci un beneficiu, la preţul din 1990 al *p*-xilenului pe piaţa mondială, de 23025 mii $/an, în orice caz mai mic decât beneficiul de 65000 mii t/an rezultat din vânzarea directă a metanolului.

Pentru ca procedeul să devină competitiv este deci necesară o restructurare a preţurilor principalelor materii prime de pe piaţa mondială. Această restructurare este previzibilă în următoarele două decenii, când costul produselor petroliere se anticipează că va creşte cu un indice superior faţă de produsele pe bază de gaze naturale şi cărbuni, cum este cazul metanolului.

Mai trebuie subliniat că tehnologia de sinteză a *p*-xilenului dispune de importante rezerve de îmbunătăţire a parametrilor tehnico-economici, atât prin adâncirea prelucrării produşilor secundari rezultaţi, cât şi prin perfecţionarea catalizatorului zeolitic.

Concluzii

Compararea performanţelor obţinute în trei procedee de bază pentru sinteza p-xilenului şi anume conversia metanolului, alchilarea toluenului cu metanol şi aromatizarea n-parafinelor, scoate în evidenţă avantajul tehnologic al procesului de conversie a metanolului în scopul obţinerii hidrocarburilor aromatice cu valoare economică ridicată.

In tehnologia bazată pe conversia metanolului pe catalizatori cu selectivitate de formă ridicată se obţine selectiv, alături de *p*-xilen şi celelalte hidrocarburi alchil-substituite, interesante din punct de vedere practic, cum sunt pseudocumenul şi durenul.

Analiza tehnico-economică a tehnologiei de obţinere a p-xilenului din metanol arată că în prezent procedeul elaborat este economic numai în condiţiile unei tehnologii integrate, cuprinzând pe aceeaşi platformă şi conversia catalitică la hidrocarburi a metanolului. Creşterea mai accentuată în viitor a preţului produselor petroliere comparativ cu produsele obţinute din gaze naturale sau cărbuni, deci şi a metanolului, va putea modifica raportul de competitivitate în favoarea procedeului cu metanol.

Lucrarea deschide căi noi de continuare a cercetărilor atât în domeniul sintezei şi modificării zeoliţilor, cât şi în ceea ce priveşte cercetarea proceselor de conversie a metanolului pe catalizatori zeolitici, cu aprofundarea aspectelor de mecanism de reacţie cinetică şi studii de inginerie.

Bibliografie

1. VOLTZ, S.E şi WISE J.J., Final Raport, ERDA contract no. E 49-18-1773, noiembrie 1976
2. LEE, W., MAZIUK, J., şi THIEMANN, 26-th DGMK Congress 4-6 octombrie, Berlin, 1978
3. FOX, J.M., Coal Gasification Conference, Adelaïde (Australia), 2 martie, 1982.
4. PĂRĂUŞANU, V. ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti), **43**, nr. 11-12, 1992, p.710
5. PĂRĂUŞANU, V. ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti) , **43**, nr.9, 1992, p.545
6. x x x European Chemical News; Chemical European Raport; Oil Buyer S Guide; Platt's Marketscan; Platt's Petrochemicarbon; CMR.
7. x x x European Chemical News, 27 febr. 1989

Intrat în redacţie : 28 VIII 1991

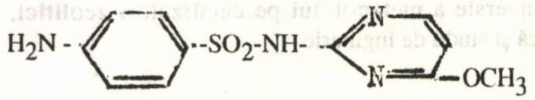
RODICA VĂŢULESCU
TRAIAN BUDIU
IOAN SILBERG

Complecşi ai Co(III) cu sulfametinul şi sulfatiazolul

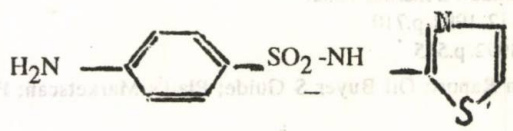
C.Z. : 546.73

This paper reports the synthesis of Co(III)-(sulphametin)$_3$ and Co(III)-(sulphathiazole)$_3$ complexes and their characterization by chemical and thermogravimetric analyses and IR spectra.
The physical and chemical properties of the complexes are described; the chemical structure is established and discussed.

În continuarea studiilor anterioare privind compuşii de metal-sulfamide [1,2], lucrarea de faţă prezintă rezultatele obţinute în urma sintetizării şi studierii a doi noi complecşi, în care ionul metalic este Co(III), iar ligandul este sulfametinul (2-sulfanil-amido-5-metoxipirimidina):



şi respectiv sulfatiazolul (sulfanilamidotiazolul):



Scopul acestei cercetări este de a prepara şi caracteriza compuşi noi, care ar putea avea activitate antivirală. Lucrarea s-a axat pe compuşi metal-sulfamide, care pot acţiona în primul rând asupra viruşilor prin intermediul ionului metalic introdus în organism în formă complexată; ionul metalic (în prezenţa moleculelor virale) se poate elibera din forma iniţial complexată şi lega la compuşii virali mai reactivi, cu posibilităţi mari de ciclizare având mulţi atomi de sulf şi azot. Se obţin în final molecule complexe mari prin intermediul ionilor metalici generatori de complecşi, care în acest mod blochează virusul cu care vine în contact şi se eliberează sulfamida, care este la rândul ei o substanţă antivirală.

Lucrările din acest domeniu au fost axate în primul rând pe studii de preparare a unor complecşi metalici cu liganzi organici (proteine şi aminoacizi) pentru a înţelege modul lor de coordinare la diferiţi ioni metalici, deoarece natura exactă a compuşilor de coordinare metal-compuşi virali şi metal-compuşi nevirali este puţin cunoscută [3-5].

În această ordine de idei se înscriu şi preocupările în domeniul preparării compuşilor metal-sulfamide şi elucidarea modului în care se face coordinarea liganzilor (diferitele sulfamide) la ionul metalic, în speţă în

Dr.chim. RODICA VĂŢULESCU şi dr.chim. TRAIAN BUDIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof.dr.chim. IOAN SILBERG, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie Industrială.

cadrul lucrării de faţă a Co(III) cu sulfamidele: sulfametin, pe de o parte, şi respectiv cu sulfatiazol, pe de altă parte.

Literatura de specialitate este relativ săracă în ceea ce priveşte compuşii cobaltului cu sulfamide, iar în cazul complecşilor cu Co(III) referirile bibliografice atestă preocupări pentru compuşii micşti ai Co(III) cu sulfamide şi alţi liganzi organici [6-12].

Partea experimentală

Pentru prepararea complexului de Co(III) cu sulfametinul s-au luat 20 g sulfametin farmaceutic în 500 ml apă distilată, când s-a obţinut o suspensie, la care s-a adăugat, sub agitare continuă, 10,8 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ p.a. S-au mai adăugat 5 ml apă oxigenată 3 % încălzindu-se totul la 50-60°C şi în picături 6ml soluţie carbonat de sodiu 10 % p.a. Are loc formarea unui compus brun, care s-a separat repede.

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A Co(III)-(SULFAMETIN)$_3$ ŞI Co(III)-(SULFATIAZOL)$_3$

Complexul Co(III)-(sulfametin)$_3$					
Elementul	Co	C	H	S	N
Calculat, %	6,45	43,32	4,26	10,50	18,38
Găsit, %	6,70	43,47	4,37	10,72	18,64
Complexul Co(III)-(sulfatiazol)$_3$					
Elementul	Co	C	H	S	N
Calculat, %	6,88	37,80	3,26	22,40	14,70
Găsi,t %	6,90	37,52	3,43	22,15	14,78

Tabelul 2

DATELE ANALIZEI TERMOGRAVIMETRICE ALE Co(III)-(SULFAMETIN)$_3$.3H$_2$O

Domeniul de temperatură, °C	TG Temperatură, °C	TG Pierderi Calculat, %	TG Pierderi Găsit, %	DTA Temperatură °C Efecte Endoterm	DTA Temperatură °C Efecte Exoterm	Observaţii fenomene
20 la 180	-->40					constant
	-->120	5,85	5,75	slab (110°C)		Co-(sulfametin)$_3$ $3H_2O$ --> Co(sulfametin)$_3$ + $3H_2O$
	--> 180					domeniu de stabilitate a compusului anhidru
190 la 650	415				mediu (415)	formare şi pierdere de NH_3; CO_2; H_2O; SO_2; NO şi NO_2
	480	85,37	85,45		puternic (480)	
650 la 850		8,78	9,00			reziduu analizat Co_3O_4

S-a mai încălzit până aproape de fierbere, apoi produsul obţinut s-a filtrat la cald. Pentru purificare s-a spălat cu alcool etilic abs.p.a. şi apoi s-a uscat la temperatura camerei.

Pentru prepararea complexului de Co(III) cu sulfatiazol s-a procedat în general asemănător ca la prepararea precedentă, cu deosebirea că sinteza merge mai bine dacă se lucrează pe cantităţi mai mici. De asemenea, pentru purificarea compusului obţinut de excesul de sulfatiazol, precipitatul filtrat s-a spălat la început cu soluţie apoasă de *p*H=8 fierbinte şi apoi cu alcool etilic abs.p.a.

Rezultatele analizelor elementare pentru cei doi complecşi obţinuţi sunt trecute în tabelul 1.(Pentru simplificare cei doi complecşi apar uneori în text redaţi mai simplu, astfel: Co(III)-(sulfametin)$_3$ şi respectiv Co(III)-(sulfatiazol)$_3$.)

Carbonul, hidrogenul, sulful şi azotul s-au determinat prin microanaliză, iar Co(III) s-a analizat complexometric [13].

În urma analizelor elementare efectuate, raportul de combinare între componenţi s-a găsit că este de 1 Co(III): 3 sulfametin, respectiv 1 Co(III): 3 sulfatiazol.

Asupra celor doi complecşi s-au făcut în continuare, ca şi în cazul celorlalţi compuşi metal-sulfamide [1,2], studii de solubilitate, studii termogravimetrice şi spectre IR.

Complexul Co(III)-(sulfametin)$_3$ este o substanţă solidă de culoare brun deschis, insolubilă în apă, alcool etilic absolut, HCl 0,1 M la rece şi la cald. Este puţin solubil în acetonă, dar este solubil în hidroxid de sodiu 0,1 M chiar la rece; la cald solubilitatea sa în NaOH 0,1 M creşte.

Complexul Co(III)-(sulfatiazol)$_3$ este o substanţă solidă de culoare brună, insolubilă în apă atât la rece cât şi la cald. Este de asemenea insolubil în acetonă, alcool etilic, eter etilic şi acid clorhidric la rece (0,1 M), dar se dizolvă în acid clorhidric 0,1 M la cald. În hidroxid de sodiu 0,1 M este solubil chiar la rece, dar la cald se observă o uşoară descompunere în timp.

Pentru complecşii Co(sulfametin)$_3$.3H_2O şi Co(sulfatiazol)$_3$.2H_2O s-au efectuat studii termogravimetrice, care s-au înregistrat cu un derivatograf Paulik-Erdely tip OD-102.

Tabelul 3

DATELE ANALIZEI TERMOGRAVIMETRICE ALE Co(III)-(SULFATIAZOL)$_3$.2H_2O

Domeniul de temperatură, °C	Temperatură, °C	TG Pierderi Calculat, %	TG Pierderi Găsit, %	DTA Temperatură, °C Efecte Endoterm	DTA Temperatură, °C Efecte Exoterm	Observaţii fenomene
20 la 180	-->40					constant
	-->120	4,20	4,25	slab (120)		Co-(sulfatiazol)$_3$·2H_2O -->Co-(sulfatiazol)$_3$ + 2H_2O
	-->180					domeniu de stabilitate a compusului anhidru
190 la 700	390 420 485 680	86,44	86,30		(slab) (390 şi 680) mediu (420) puternic (485)	formare şi pierdere de NH_3; CO_2;H_2O; SO_2; NO şi NO_2
700 la 850		9,36	9,50			reziduu analizat: Co_3O_4

Analiza termogravimetrică a complexului Co(III)-(sulfametin)$_3$.3H$_2$O, ale cărei rezultate sunt prezentate în tabelul 2, arată că pierderea apei are loc până la 120°C, cu un efect endoterm slab la 110°C. Domeniul de stabilitate al complexului anhidru este până la 180°C, iar între 190°C şi 649°C are loc descompunerea complexului, înregistrându-se un efect exoterm mediu la 415°C şi unul puternic la 480°C. În acest interval de temperatură descompunerea complexului are loc cu formare şi pierdere de compuşi volatili: apă, amoniac, dioxid de carbon, dioxid de sulf şi oxizi de azot. Aceşti produşi de descompunere au fost puşi în evidenţă gaz-cromatografic pe bază de etaloane. Produsul obţinut în urma descompunerii termice la peste 650°C este oxidul de cobalt (Co$_3$O$_4$).

Comparând datele analizelor termogravimetrice pentru cei doi complecşi de Co(III) sintetizaţi se constată că aceştia se comportă asemănător faţă de temperatură, în sensul că efectele înregistrate sunt de aceeaşi natură. Astfel, se observă că la complexul Co(III)-(sulfatiazol)$_3$.2H$_2$O pierderea celor două molecule de apă are loc tot până la 120°C, iar până la 180°C se înregistrează domeniul de stabilitate al complexului anhidru. În domeniul de temperatură de 190°C-680°C are loc descompunerea complexului cu formare de compuşi volatili (NH_3, SO_2, CO_2, H_2O, NO şi NO_2) rămânând ca reziduu oxidul de cobalt (Co$_3$O$_4$).

Pentru complexul Co(III)-(sulfatiazol)$_3$.2H$_2$O rezultatele analizei termogravimetrice sunt sumarizate în tabelul 3.

Calcutând cu ajutorul datelor termogravimetrice pierderea totală în greutate şi conţinutul de cobalt, rezultă încă o dată ,că raportul de combinare în fiecare din cei doi complecşi ai Co(III) este de 1:3 (1Co(III):3 sulfametin, respectiv 1Co(III):3 sulfatiazol.

În completarea studiilor fizico-chimice asupra complecşilor Co(III) cu sulfametinul şi sulfatiazolul s-au înregistrat spectrele lor IR comparativ cu cele ale liganzilor. Spectrele IR s-au înregistrat cu un aparat U.R.10 Zeiss Jena şi s-au efectuat doar în pastilă de bromură de potasiu, deoarece înregistrarea lor în soluţie a fost împiedicată de insolubilitatea acestor complecşi în solvenţi i potriviţi pentru efectuarea spectrelor.

Valorile vibraţiilor principale din spectrele sulfametinului şi sulfatiazolului, comparativ cu cele ale complecşilor lor de Co(III) sunt trecute în tabelul 4.

Rezultate şi discuţii

Analizând vibraţiile principale ale celor doi complecşi în discuţie şi ale liganzilor respectivi, se observă că în spectrele celor doi complecşi benzile de vibraţie ale grupărilor aminice şi grupării NH- amidice sunt puternic afectate, benzile de vibraţie datorate NH-ului amidic dispărând complet în fiecare caz.

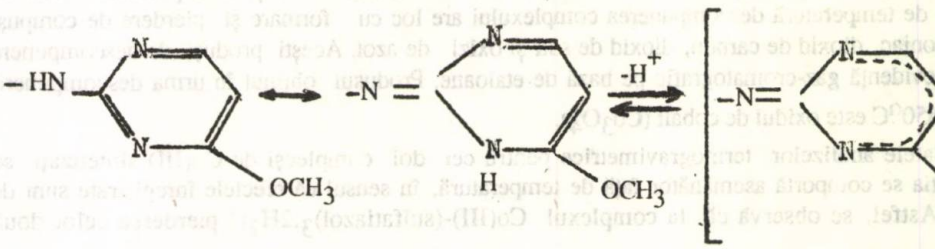
Benzile de vibraţie ale grupărilor -SO_2- sunt afectate în bună măsură mai ales ca intensitate şi formă. La fel este afectată regiunea din spectru de la 1600-1700 cm^{-1} unde apar benzile de vibraţie ale grupărilor -C=C şi -C=N- şi care îndreptăţesc afirmaţia că sulfamidele participă la formarea complecşilor respectivi în forma izomer anionică, notată II[1]. Acest fenomen are loc (şi s-a evidenţiat în spectrele IR) în cazul tuturor sulfamidelor studiate [1,2].

Tabelul 4

SPECTRELE IR ALE SULFAMETINULUI, SULFATIAZOLULUI ŞI COMPLECŞILOR LOR CU Co(III)

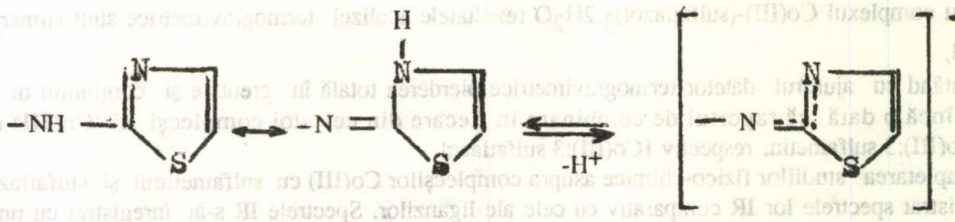
Compusul	υ SO_2, cm^{-1}		υ NH_2, cm^{-1}		υ NH, cm^{-1}
	Sim.	Asim.	Sim.	Asim.	
Sulfametin	1160	1330	3375	3470	3230
Co-(sulfametin)$_3$	1150	1330	3320	3370	dispare
Sulfatiazol	1140	1330	3320	3360	3285
Co-(sulfatiazol)$_3$	1140	1330	3355	3450	dispare

Toate aceste schimbări din spectrul complecşilor Co(III) - (sulfametin)$_3$ şi Co(III)-(sulfatiazol)$_3$ se pot explica dacă se are în vedere ecuaţiile reacţiilor de formare ale celor doi complecşi în mediu slab bazic, ţinând cont, în primul rând, pentru complexul cobaltului cu sulfametinul de forma tautomeră IIa [1] în care participă la reacţie sulfametinul



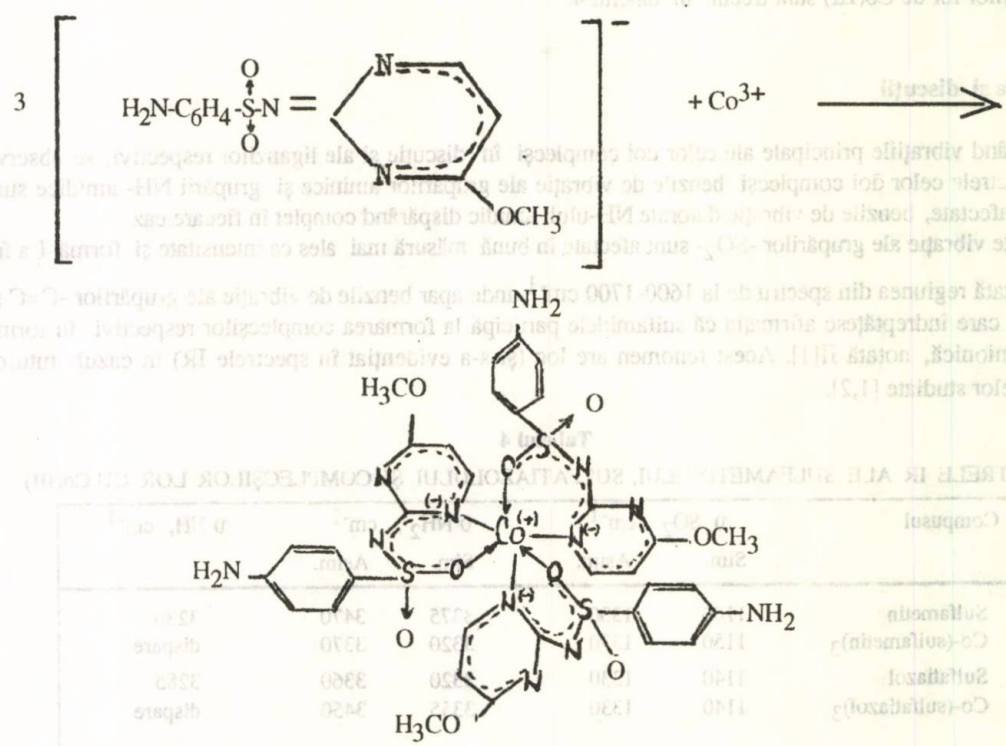
(IIa)

Pentru sulfatiazol se poate descrie acelaşi tip de tautomerie, notată II [2]. (Notaţia IIb s-a folosit pentru tautomeria generală a sulfamidelor, particularizată la neoxazol [1].

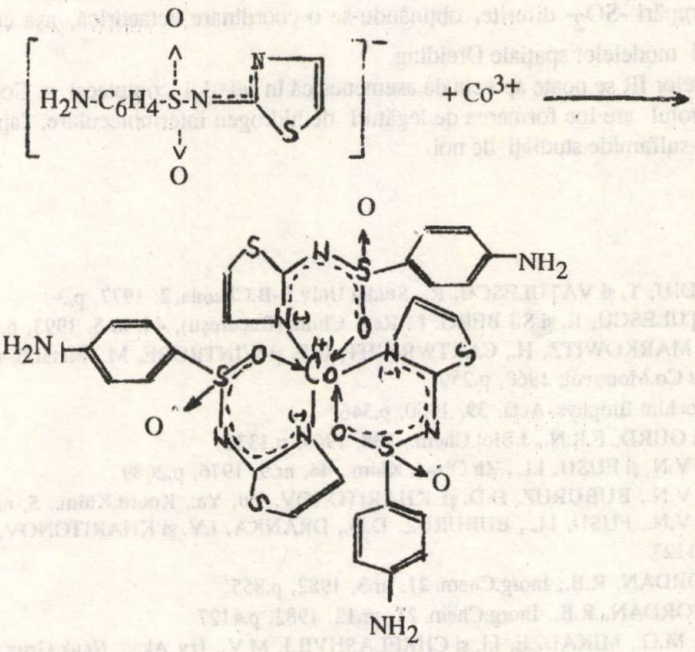


(II)

Atunci ecuaţia reacţiei de formare a complexului Co(III)-(sulfametin)$_3$ este următoarea: iar a



iar a complexului Co(III)-(sul;fatiazol)$_3$ este următoarea:



După cum se poate observa din această formulare, o dată cu formarea anionului sulfamidei, gruparea NH amidică nu mai funcţionează ca grupare acidă, acest atom de azot nelegându-se direct de ionul metalic, ci făcând doar parte din ciclul hexaatomic închis de ionul de cobalt. În acest caz este deci normal ca banda de vibraţie a NH-ului amidic să nu mai apară în spectrele IR de vibraţie ale complecşilor discutaţi. La fel se poate explica afectarea benzilor de vibraţie ale grupărilor -SO_2- prin participarea nemijlocită a unuia din atomii de oxigen ai unei astfel de grupări la legătura cu cobaltul. Din cele 6 legături pe care le realizează ionul de Co(III) hexacoordinat, trei sunt coordinative (cu 3 atomi de oxigen de la trei grupări -SO_2- diferite), iar 3 sunt covalente. Acestea din urmă se realizează cu atomul de azot şi anume, în cazul complexului Co(III)-(sulfametin)3 cu câte un atom de azot din ciclul pirimidinic, iar în cazul complexului Co(III)-(sulfatiazol)$_3$ cu câte un atom de azot din ciclul tiazolic.

Faptul că vibraţiile grupărilor NH_2 din spectrele IR ale complecşilor de Co(III) sunt deplasate comparativ cu cele din sulfametinul sau sulfatiazolul liber şi comparativ cu complecşii similari, dar cu metale bivalente, ca ion central (Cu^{2+}, Ni^{2+}) unde aceste vibraţii sunt practic neafectate [1,2], se pune pe seama posibilităţii lor de a forma legături de hidrogen intermoleculare (asocieri), în cazul complecşilor cu Co(III). Această posibilitate apare datorită împachetării mai compacte, ce se realizează în cadrul acestor complecşi, având în vedere aglomerarea a 3 molecule mari de ligand în jurul ionului metalic central.

Încercările de formulare spaţială a acestor complecşi, folosind modelele spaţiale Dreiding, sugerează ca singura formă de coordinare posibilă a ionului Co(III) în oricare din cei doi complecşi, coordinarea octaedrică. Aceasta se realizează cu ajutorul a trei atomi de azot din ciclul pirimidinic (respectiv tiazolic) şi trei atomi de oxigen din grupări -SO_2-, proveniţi de la cele trei molecule de ligand, coordinate la un atom de cobalt. Ionul Co^{3+} participă la închiderea a trei heterocicluri de şase atomi, care sunt foarte stabile, ceea ce explică printre altele proprietăţile lor fizice şi chimice enumerate.

Concluzii

S-au preparat doi noi complecşi metal-sulfamide în care ionul metalic este Co(III), iar ligandul este sulfametinul şi respectiv sulfatiazolul.

Pentru caracterizarea celor doi complecşi s-au făcut studii fizico-chimice (analiză elementară, analiză termogravimetrică şi spectre IR).

În urma studiilor efectuate s-a realizat că, în fiecare din cei doi atomi complecşi, atomul de cobalt este hexacoordinat prin 3 atomi de azot de la 3 cicluri pirimidinice (respectiv 3 cicluri tiazolice) şi 3 atomi de oxigen de la 3 grupări $-SO_2-$ diferite, obţinându-se o coordinare octaedrică, aşa cum s-a putut realiza şi practic cu ajutorul modelelor spaţiale Dreiding.

Pe seama spectrelor IR se poate aprecia de asemenea că în cei doi complecşi ai Co(III) cu sulfametinul şi respectiv sulfatiazolul are loc formarea de legături de hidrogen intermoleculare, fapt nesemnalat la ceilalţi complecşi metal-sulfamide studiaţi de noi.

Bibliografie

1. MARCU G., BUDIU, T. şi VĂŢULESCU, R., Studia Univ.B-B.Chemia, **2**, 1977, p.3
2. BUDIU, T., VĂŢULESCU, R. şi SILBERG, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr.5, 1993, p.435
3. SHIELDS, G.S., MARKOWITZ, H., CARTWRIGHT, G.E. şi WINTROBE, M., Metal Binding in Medicine, Ed.J.B.Lippincott Co.Montreal, 1960, p.259
4. PETERS T., J.Biochim.Biophys. Acta, **39**, 1960, p.546
5. BRESLOW, E. şi GURD, F.R.N., J.Biol.Chem., **238**, 1963, p.1332
6. SHAFRANSKII, V.N. şi FUSU, I.L., Zh.Obsch.Khim., **46**, nr.9, 1976, p.2089
7. SHAFRANSKII, V.N., BUBURUZ, D.D. şi KHARITONOV, Yu, Ya., Koord.Khim., **5**, nr.1, 1979, p.108
8. SHAFRANSKII, V.N., FUSU, I.L., BUBURUZ, D.D., DRANKA, I.V. şi KHARITONOV, Yu.Ya., Koord.Khim. **7**, nr.8, 1981, p.1123
9. LAIRD, J.L. şi JORDAN, R.B., Inorg.Chem. **21**, nr.3, 1982, p.855
10. LAIRD, J.L. şi JORDAN, R.B., Inorg.Chem. **21**, nr.12, 1982, p.4127
11. TSKITISHVILI, M.G., MIKADZE, I.I. şi CHRELASHVILI, M.V., Izv,Akad. Nauk Gruz.S.S.R., Ser.Khim. **11**, nr.3, 1985, p.172
12. SHVELASHVILI, A.E., TSKITISHVILI, M.G., MIKADZE, I.I. şi CHRELASHVILI, M.V., Khimiya i Khim.Teckhnol., Tbilisi, 1988, p.3
13. LITEANU, C., Chimia Analitică Cantitativă, Volumetria, ed. aIV-a, Ed.Didactică şi Pdagogică, Bucureşti, 1964, p.599

Intrat în redacţie: 26 II 1991

ION SITARU
MIHAELA TEODORESCU

Oscilaţiile de suprafaţă ale plasmei solide

II. Cuantificarea câmpurilor plasmei : PLASMONI

C.Z. : 533.9

In this contribution the solids were approached according to the model of solid plasma consisting of electrons and ions.
In the abstract of the first part the analysis of surface oscillations of solid plasma was related to the spectroscopy of solid surfaces. In case the wavelength of these oscillations is sufficiently large they may be approached classically (Maxwell equations, first part) while at lower wavelengths the quantum treatment is compulsory and these oscillations are regarded as quasiparticles (surface plasmons) as below.

În prima parte a lucrării a fost prezentat ca model pentru solide plasma solidă alcătuită din electroni şi ioni (aplicabil la metale, semimetale şi semiconductori dopaţi). Oscilaţiile de suprafaţă ale plasmei solide au fost tratate în aproximaţia clasică a ecuaţiilor lui Maxwell.

Pentru electronii de joasă energie, de ordinul 1 eV lungimea de undă asociată este de ordinul lungimii de undă a fotonilor din vizibil şi numai metoda cuantică poate descrie tranziţia electronului la traversarea unei suprafeţe. De aceea este necesară o formă cuantică a câmpurilor plasmei de suprafaţă. Ca urmare a cuantificării oscilaţiile plasmei de suprafaţă devin plasmoni de suprafaţă, iar câmpurile electromagnetice se exprimă în termenii operatorilor de creare şi anihilare a plasmonilor, care satisfac relaţii de comutare.

Energia oscilaţiilor de suprafaţă ale plasmei constă din energia câmpurilor electrice şi energia cinetică a electronilor.

Cuantificarea câmpurilor electromagnetice din plasmă urmează un procedeu bine stabilit. Va fi tratat cazul cel mai simplu al interfeţei vid-metal. Potenţialul scalar

$$\phi = \begin{cases} \sum\limits_{\vec{k}_{\parallel}} \phi_{1k_{\parallel}} e^{-k_{\parallel} z} e^{i(\omega_{k_{\parallel}} t - \vec{k}\vec{R})} & z > 0 \text{ vid} \\ \sum\limits_{\vec{k}_{\parallel}} \phi_{2k_{\parallel}} e^{\vec{k}\vec{n}} e^{i(\omega_{k_{\parallel}} t - \vec{k}_{\parallel}\vec{R})} & z < 0 \text{ metal} \end{cases} \qquad (1)$$

este o superpoziţie după valorile cuantice discrete, pe care le poate lua vectorul de undă k cu axa z îndreptată de la metal spre vid unde R este vectorul de poziţie, celelalte mărimi având notaţiile consacrate. În acelaşi fel, se poate scrie vectorul deplasare $\vec{u}(\vec{r})$.

$$\vec{u} = \begin{cases} 0 & z > 0 \text{ vid} \\ \sum\limits_{\vec{k}_{\parallel}} u_{k_{\parallel}} e^{k_{\parallel} z} e^{i(\omega_{k_{\parallel}} t - \vec{k}_{\parallel}\vec{R})} & z < 0 \text{ metal} \end{cases} \qquad (2)$$

Dr.fiz. ION SITARU şi dr.fiz.MIHAELA TEODORESCU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică Bucureşti.

Energia cinetică din lagrangeianul $\mathcal{L}$ se poate calcula integrând pe jumătatea cu metal $z<0$ a spaţiului şi se obţine:

$$\int \frac{1}{2} nm \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right)^2 d^3 r = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \left(\frac{Anm}{2k_{\parallel}} \right) \frac{\partial u_{k_{\parallel}}}{\partial t} \frac{\partial u_{-k_{\parallel}}}{\partial t} \quad (3)$$

iar energia potenţială

$$\int \frac{1}{2} \delta \rho \phi \, d^3 r = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \left(\frac{A\pi e^2 n^2}{k_{\parallel}} \right) u_{k_{\parallel}} u_{-k_{\parallel}} \quad (4)$$

unde A este aria interfeţei, celelalte notaţii fiind cele consacrate. Atunci lagrangeianul

$$\mathcal{L} = \left[\sum_{\vec{k}_{\parallel}} \left(\frac{Anm}{2k_{\parallel}} \right) \frac{\partial u_{k_{\parallel}}}{\partial t} \frac{\partial u_{-k_{\parallel}}}{\partial t} - \left(\frac{A\pi n^2 e^2}{k_{\parallel}} \right) \right] u_{k_{\parallel}} u_{-k_{\parallel}} \quad (5)$$

Pentru impulsul conjugat

$$P_{K_{\parallel}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial u_{k_{\parallel}}}{\partial t} \right)} = \left(\frac{Anm}{K_{\parallel}} \right) \frac{\partial u_{K_{\parallel}}}{\partial t} \quad (6)$$

şi de aici hamiltonianul pentru oscilaţiile plasmei de suprafaţă

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} P_{k_{\parallel}} \left(\frac{\partial u_{k_{\parallel}}}{\partial t} \right) - \mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \left(\frac{K_{\parallel}}{Anm} \right) P_{k_{\parallel}} P_{-k_{\parallel}} + \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \left(\frac{A\pi n^2 e^2}{K_{\parallel}} \right) u_{k_{\parallel}} u_{-k_{\parallel}} \quad (7)$$

Câmpul clasic al oscilaţiilor plasmei este acum cuantificat de relaţiile de comutare Bose-Einstein

$$\left[u_{k_{\parallel}}, P_{k_{\parallel}} \right] = i \hbar \delta_{k_{\parallel} k'_{\parallel}} \quad (8)$$

şi dacă se introduc operaţii de creare şi anihilare a plasmonilor cu vectorul K

$$a^{+}_{K_{\parallel}} = -i \left(\frac{2Amn\hbar\omega_{k_{\parallel}}}{k_{\parallel}} \right)^{\frac{1}{2}} P_{k_{\parallel}} + \left(\frac{A\pi n^2 e^2}{k_{\parallel} \hbar \omega_{k_{\parallel}}} \right)^{\frac{1}{2}} u_{-k_{\parallel}} \quad (9)$$

hamiltonianul (7) devine

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{k_{\parallel}} \left(a_{k_{\parallel}} a^{+}_{k_{\parallel}} + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

Dacă un electron are funcţia de undă $\psi_q(\vec{r})$ cu operatorii de creare şi anihilare respectiv, b^{+}_q şi b_q, interacţia sa cu plasmonii de suprafaţă ai metalului este:

$$\mathcal{H}_{el\text{-}metal} = \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \sum_{\vec{q}\vec{q}'} \mathcal{B}_{\vec{q}\vec{q}'}(\vec{K}_{\parallel}) \left[a_{-k_{\parallel}} + a^{+}_{k_{\parallel}} \right] \left[b^{+}_{q} b_{q'} \right] \quad (11)$$

unde funcţia de interacţie $\mathcal{B}_{\vec{q}\vec{q}'}(k_{\parallel})$ se determină din egalitatea

$$\sum_{\vec{K}_{\parallel}} \mathcal{B}_{\vec{q}\vec{q}'}(\vec{k}) \left[C_{k_{\parallel}} + C_{k_{\parallel}} \right] = \int e \phi(\vec{r}, t) \, \psi^{+}_{q}(\vec{r}) \, \psi_{q'}(\vec{r}) \, d^3 r \quad (12)$$

Când electronul incident la suprafaţă este liber, ca în spectroscopia de electroni, funcţia sa de undă este:

$$\psi_q(\vec{r}) = \frac{\alpha_q(z) e^{i \vec{q} \vec{R}}}{A^{1/2}} \qquad (13)$$

în reprezentarea stărilor unielectronice şi $\mathcal{B}_{\vec{q}\,\vec{q}'}(\vec{K}_{||})$ se reduce la expresia :

$$\mathcal{B}_{\vec{q}\,\vec{q}'}(\vec{k}_{||}) = e \left(\frac{\pi \hbar \omega_{k_{||}}}{A k_{||}} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-k(z)} \mathcal{L}_q^*(z)\, \alpha_{q'}(z) \delta(\vec{q} - \vec{q}' + \vec{k}_{||}) \qquad (14)$$

Cele prezentate ca metodă de cuantificare a oscilaţiilor plasmei de suprafaţă au fost aplicate de Ngai şi Economou [1] la sistemul *Cs* pe *W*.

Alt procedeu de cuantificare a oscilaţiilor plasmei de suprafaţă au folosit Wang şi Mahan [2] care au considerat o sarcină externă e şi au calculat energia de interacţie a acesteia cu sarcina imagine din metal. Prezenţa sarcinii imagine este considerată o stare excitată a plasmei solide de suprafaţă, care se afla înainte de apariţia sarcinii externe în starea fundamentală. Energia de interacţie calculată pentru tranziţia plasmei între cele două stări este identificată cu energia calculată clasic între o sarcină şi imaginea sa în metal. Din identificare rezultă funcţia de interacţie notată cu $\mathcal{B}_{\vec{q}\,\vec{q}'}(\vec{K}_{||})$. Expresia pentru potenţialul scalar, care rezultă, este identică cu cea care rezultă din scriere, după procedeul descris.

Sunjic şi Lucas [3] au folosit acelaşi hamiltonian de interacţie (11), iar rezultatul pentru fononii de suprafaţă este o extensie naturală. Sunjic şi Lucas [3] folosesc aproximaţia coulombiană pentru sistemul metal-vid tratând spectrele de pierdere de energie ca efect al generării mai multor plasmoni de suprafaţă. Cum aceste relaţii nu sunt cele mai exacte, nu se poate şti dacă lărgirea spectrelor găsite de cei doi şi atribuită emisiei multiple de plasmoni de suprafaţă nu se modifică prin folosirea altor relaţii de dispersie. Cu toate acestea în [3] se vede din nou utilitatea aproximaţiei (11) a hamiltonianului de interacţie.

Porteus şi Faith [4] au dedus din date experimentale de difracţie de electroni de joasă energie LEED pentru filme de Al (111) următoarea relaţie de dispersie pentru plasma de suprafaţă:

$$\hbar \omega_s(k_{||}) = (10,1 - 0.7 k_{||} + 10 k_{||}^2) + i\,(0.9 + 0.7\, k_{||}) \qquad (15)$$

Dependenţa de k a părţilor reală şi imaginară a frecvenţei plasmei de suprafaţă arată că pentru plasma de suprafaţă la lungimi de undă comparabile sau mai mici decât distanţa interelectronică teoria clasică expusă sumar în prima parte a acestei lucrări nu se mai poate aplica.

Măsurători de conducţie în joncţiuni tunel cu barieră de suprafaţă GaAs tip n-Pb [5] au pus în evidenţă exercitări ale plasmei de suprafaţă prin creşterea conductanţei la tensiuni de polarizare în apropierea energiei electronilor de conducţie-plasmoni de suprafaţă în GaAs dopat.

Fotoemisia, ca proces, are trei trepte: prima, electronul este exercitat optic, al doilea, unii electroni ajung la suprafaţă şi la al treilea, unii din electronii ajunşi la suprafaţă trec în vid, de unde sunt colectaţi şi este înregistrată distribuţia lor după energie.

Fotonii de mică energie (10 eV) produc electroni de mică energie, asemănători celor folosiţi în LEED, iar aceştia au o secţiune de împrăştiere foarte mare cu plasma de suprafaţă . Calcott şi McRae [6] au observat prima dată că fotoemisia excită oscilaţii ale plasmei de suprafaţă la Ni. În afară de maximul pentru electroni primari, care nu au pierdut energie prin exercitarea de plasmoni, apar maxime care se explică tocmai prin pierderi de energie corespunzătoare excitării acestor plasmoni de suprafaţă.

Ionii adsorbţiei pe vârfuri metalice pot fi desorbiţi în câmpuri electrice mari (aproximativ 5 V/A) obţinute în vecinătatea acestor vârfuri, ionii fiind emişi cu energii cinetice mici (sunt particule încărcate grele) de aproximativ 50 eV. Aceste particule încărcate de joasă energie pot excita plasmoni de suprafaţă cum a calculat Lucas [7] pentru măsurătorile experimentale de ioni emişi de pe vârfuri metalice de W, Pt sau Mo. În aceste cazuri ionii înlocuiesc electronii în producerea plasmonilor de suprafaţă.

Din cele prezentate se poate trage concluzia că în spectroscopia suprafeţelor nu poate fi ignorată existenţa oscilaţiilor plasmei de suprafaţă, care pot fi luate în consideraţie în aproximaţia clasică după ecuaţiile lui Maxwell (partea I) sau în aproximaţia cuantică (cvasiparticule), plasmoni de suprafaţă.

Bibliografie

1. NEGAI, K.L. şi ECONOMOU, E.N., Phys.Rev., **B4**, 1971, p.2132
2. WANG, S.Q. şi MAHAN, G.D., Phys.Rev., **B6**, 1972, p.4517
3. SUNJIC, M. şi LUCAS, A.A., Phys.Rev., **B3**, 1971, p.719
4. PORTEUS, J.O., şi FAITH, W.N., Proceedings of the 5th L.E.E.D. Seminar, Washington D.C., 1971, p.81
5. TSUI, D.C., Phys.Rev.Lett., **22**, 1969, p.293
6. CALCOTT, T.A. şi Mac RAE, A.U., Phys.Rev., 178, 1969, p.966
7. LUCAS, A.A., Phys.Rev.Lett., 26, 1971, p.813

Intrat în redacţie : 17 VI 1991

cronică

EUCHEM Conference - Trondheim Norvegia 7 - 9 iunie 1993

Situat la numai 300 km sud de Cercul Artic, oraşul Trondheim fostă capitală a Norvergiei, a constituit pentru 3 zile (în perioada 7-9 iunie 1993) gazda participanţilor la lucrările manifestării ştiinţifice "EUCHEM Conference on Thermodynamics and Modelling of Separation Processes".

Organizată de Universitatea din Trodheim împreună cu Institutul Norvegian pentru Tehnologie (NTH) cu sprijinul generos al Centrului de Cercetări STATOIL din Norvegia, Conferinţa a reunit specialişti din domeniul termodinamicii şi modelării proceselor de separare din Europa, SUA şi Japonia. Remarcabile prin noutatea ştiinţifică şi implicaţiile practice, cele 23 de lucrări prezentate în cadrul Conferinţei au fost înscrise la următoarele secţiuni :

- Termodinamica proceselor ireversibile (6 lucrări) ;
- Proprietăţi termodinamice ale sistemelor neideale (5 lucrări) ;
- Modelarea şi optimizarea proceselor de separare (6 lucrări) ;
- Estimarea coeficienţilor de transport (6 lucrări);

România a fost reprezentată la această manifestare ştiinţifică de Universitatea din Craiova, cu o comunicare orală în care s-au prezentat aspecte vizând implicaţiile inconsistenţei termodinamice în modelarea proceselor de separare prin rectificare.

Comitetul de organizare format din personalităţi ştiinţifice de prestigiu de la Universitatea din Trondheim şi Institutul Norvegian pentru Tehnologie, prezidat de Profesor Bjorn Hafskjold de la Departamentul de Chimie Fizică, a asigurat condiţii deosebite pentru desfăşurarea lucrărilor Conferinţei, participanţii având astfel ocazia realizării unor schimburi utile de opinii şi informaţii ştiinţifice.

LUMINIŢA ŞIMOIU

GHEORGHE PÂRLEA
MARIA PÂRLEA

Calculul unor mărimi termodinamice la adsorbţia cristalvioletului şi albastrului metilen din soluţii apoase pe tuf vulcanic

C.Z.: 541.124

The paper presents the studies performed concerning the crystalviolet and methylene blue adsorption on volcanic tuff. By using adequate adsorption isotherm variables characteristic to the process are calculated, like, for example the maximum substance quantity that could be adsorbed by one gramme of adsorbant, the specific adsorbtion surface, as well as certain thermodynamic variables useful in establishing the optimum adsorbtion conditions.

Utilizarea unor categorii de adsorbanţi solizi, în diverse procese de adsorbţie prezintă interes atât din punct de vedere teoretic, cât mai ales practic [1].

Capacitatea de adsorbţie a unor substanţe solide, deci şi a tufurilor vulcanice, depinde de: structura lor, compoziţia chimică, provenienţă, modul de prelucrare, cu alte cuvinte de caracteristicile sistemului.

În afara determinării capacităţii de adsorbţie, fundamentarea teoretică a procesului de adsorbţie, prin completarea studiului cu aspecte termodinamice, sau chiar cinetice, sunt importante şi utile, dând posibilitatea optimizării diverselor procedee, în vederea unei mai bune şi avantajoase folosirii a capacităţii de adsorbţie. Ca atare, determinarea unor mărimi ce caracterizează structural-energetic adsorbantul, respectiv, coeficientul de afinitate specific adsorbitului, precum şi unele mărimi termodinamice, sunt deosebit de importante mai ales în cazul sistemelor solid-lichid.

La studiile de adsorbţie în asemenea sisteme, aşa cum reiese din literatură, în general, se utilizează ecuaţia Freundlich [2-5], de forma :

$$A = \alpha C_e^{1/n} \quad (1)$$

sau logaritmică:

$$\ln A = \ln\alpha + 1/n \ln C_e \quad (2)$$

în care :

A este cantitatea de substanţă adsorbită de către un gram de adsorbant, moli/g sau g/g;

C_e- concentraţia de echilibru, moli/l sau g/l ;

α, n - constante caracteristice.

Constantele α şi n din relaţiile (1) şi (2) sunt folosite pentru unele sisteme în corelaţie cu proprietăţi cunoscute ale acestora. Ecuaţia Freundlich, însă, nu oferă nici o semnificaţie a constantelor respective,

Dr.ing. GHEORGHE PÂRLEA şi dr.ing. MARIA PÂRLEA, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

legată de fenomenul de adsorbţie, iar utilizarea ei este limitată în cele mai multe cazuri, la un domeniu restrâns de concentraţie.

Utilizând însă o ecuaţie de tip Dubinin [6] de forma:

$$A = A_{max}\exp. - B(T/\beta \ln C_s/C_e)^x \quad (3)$$

sau logaritmică:

$$\ln A = \ln A_{max} - B(T/\beta \ln C_s/C_e)^x \quad (4)$$

unde: A este cantitatea de substanţă adsorbită de către un gram de adsorbant, la echilibru, moli/g sau g/g;

A_{max} - cantitatea maximă de substanţă care ar putea fi adsorbită de către un gram de adsorbant, moli/g sau g/g;

B - constantă structural energetică, ce caracterizează pământul adsorbant;

β - coeficient de afinitate caracteristic adsorbitului;

C_s - concentraţia maximă a adsorbitului în imediata vecinătate a granulei de adsorbant, moli/l sau g/l;

C_e - concentraţia soluţiei la echilibru, moli/l sau g/l;

x - exponent ce caracterizează sistemul; valorile lui sunt: 1, 2, 3.

Se pot atribui semnificaţii mai concrete constantelor α şi n.

Ţinând seama de semnificaţia lui C_s, (de obicei, valoarea acesteia nu se cunoaşte), dacă în relaţia (4) se consideră $x = 1$, şi se grupează termenii rezultă:

$$\ln A = \ln A_{max}/C_s^{BT/\beta} - BT/\beta \ln C_e \quad (5)$$

Se observă că ecuaţia (5) este asemănătoare cu (2), cu specificaţia că valoarea şi semnificaţia constantelor α şi n, sunt de acum mai bine conturate şi anume:

$$\alpha = A_{max}/C_s^{BT/\beta} \quad \text{şi} \quad 1/n = BT/\beta \quad (6)$$

Dacă se consideră că substanţa adsorbită umple complet spaţiul de adsorbţie şi că adsorbţia are loc în strat monomolecular [7] pentru determinarea cantităţii maxime de substanţă adsorbită A_{max} se poate utiliza o ecuaţie de tip Langmuir de forma:

$$C_e/A = 1/KA_{max} + C_e/A_{max} \quad (7)$$

Reprezentând grafic C_e/A în funcţie de C_e, din panta dreptei se calculează A_{max}. Din relaţiile (5), (6) şi (7) se calculează raportul B/β, A_{max} şi C_s mărimi caracteristice sistemului.

La adsorbţia din soluţii, dacă se consideră că entalpia liberă $\Delta_{ad}G_T^0$ este o măsură a lucrului de trecere a adsorbitului din soluţie pe suprafaţa de adsorbţie a adsorbantului solid, în condiţiile de echilibru, expresia acesteia este:

$$\Delta_{ad}G_T^0 = -RT\ln K_{ad} \quad (8)$$

în care: K_{ad} este constanta de echilibru de adsorbţie;

R - constanta generală a gazelor, J/mol K;

T - temperatura absolută, K.

Între constanta echilibrului de adsorbţie, K_{ad}, cantitatea de substanţă adsorbită de către un gram de adsorbant până la echilibru, A, şi concentraţia de echilibru, C_e, există relaţia [8]:

$$K_{ad} = A/A_{max} V_s C_e \quad (9)$$

unde: V_s este volumul specific al adsorbitului, cm^3/g, restul mărimilor având semnificaţiile amintite în relaţiile anterioare.

Prin logaritmarea ecuaţiei (9) rezultă:

$$\ln K_{ad} = \ln A/A_{max} - \ln(V_s C_e) \quad (10)$$

În cazul adsorbţiei substanţelor din soluţii lichide, ecuaţia care descrie fenomenul, conform teoriei umplerii porilor, este de forma ecuaţiei (3), în care $x=2$ [9] adică:

$$A = A_{max}\exp. - B \cdot T^2/\beta^2 \cdot (\ln C_s/C_e)^2 \quad (11)$$

Conform aceleiaşi teorii, în condiţiile în care concentraţia de echilibru, C_e, tinde către o concentraţie C_e^x, pentru care raportul A/C_e tinde spre un maxim, între C_e şi C_s există relaţia:

$$C_e = C_s \exp. - (\beta^2/2BT^2) \quad (12)$$

şi dacă: $C_e^x \leq C_e \leq C_s$ [10] atunci:

$$\ln A/A_{max} = - \beta^2/4BT^2 \quad (13)$$

iar ecuaţia (10) primeşte forma:

$$\ln K_{ad} = - \beta^2/4BT^2 - \ln V_s C_s \quad (14)$$

Expresia (14) combinată cu (8) duce la:

$$\Delta_{ad}G_T^0 = RT\beta^2/4BT^2 - RT.\ln l/V_s C_s \quad (15)$$

Termenul $\beta^2/4BT^2$ se determină din date experimentale, utilizând relaţia (11) sub formă logaritmică:

$$\ln A = \ln A_{max} - BT^2/\beta^2 \cdot (\ln C_s/C_e)^2 \quad (16)$$

Dacă se reprezintă grafic $\ln A$ în funcţie de $(\ln C_s/C_e)^2$ din panta dreptei rezultă:

$$tg\varphi = - BT^2/\beta^2 \quad (17)$$

respectiv:

$$\Delta_{ad}G_T^0 = - RT/4tg\varphi - RT\ln l/V_s C_s \quad (18)$$

Dacă se face analogie cu expresia cunoscută:

$$\Delta_{ad}G_T^0 = \Delta_{ad}H_T^0 - T\Delta_{ad}S_T^0 \quad (19)$$

atunci primul termen din membrul drept al relaţiei (18), (cu semnificaţie energetică), se poate considera valoric aproximativ egal cu entalpia de adsorbţie $\Delta_{ad}H_T^0$. Cel de al doilea termen al aceleiaşi relaţii conţine mărimi caracteristice numai adsorbitului, dar termenul $R\ln l/V_s C_s$ se poate considera numeric egal cu variaţia de entropie $\Delta_{ad}S_T^0$ corespunzătoare trecerii substanţei dizolvate din soluţie pe adsorbant.

Aşa cum se vede, însă, din relaţia(18), pentru determinarea mărimilor termodinamice de adsorbţie, este necesară cunoaşterea volumului specific al adsorbitului V_s. Acesta rezultă din expresia:

$$V_s = \omega^{3/2} \cdot N_A/M \quad (20)$$

în care: ω este suprafaţa unei molecule, m^2 sau cm^2;

M - masa molară a adsorbitului;

N_A - numărul lui Avogadro.

Dacă se cunoaşte suprafaţa unei molecule, se poate calcula volumul specific al adsorbitului. Tot prin intermediul suprafeţei moleculei se poate calcula şi suprafaţa specifică de adsorbţie a adsorbantului după relaţia [1]:

$$S_{ad} = A_{max}\omega \cdot N_A/M \quad (21)$$

Tabelul 1

VALORILE CONCENTRAŢIEI DE ECHILIBRU, C_e ŞI ALE CANTITĂŢII DE SUBSTANŢĂ ADSORBITĂ, A, DE CĂTRE UN GRAM DE ADSORBANT

C.V.	C_e, mg/l	0,19	0,31	0,51	0,64	0,73	1,15	1,45
	A, mg/g	0,50	0,74	0,99	0,98	1,23	1,29	1,45
C.V.	C_e, mg/l	0,16	0,30	0,76	0,95	1,00	1,45	1,85
	A, mg/g	0,33	0,48	0,92	0,73	0,63	0,96	1,20

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au efectuat cu soluţii apoase de cristalviolet(C.V.) şi albastru metilen (A.M.), folosind volume de câte 50 ml, de concentraţii cuprinse între 10 şi 50 mg/l şi cantităţi de tuf vulcanic de Mârşid (ϕ între 0,1 - 1 mm) 0,5 - 2g. Probele au fost agitate 2 - 4 h la temperatura de 20^0C. Concentraţiile iniţiale şi cele de echilibru C_e, au fost determinate spectrofotometric la lungimea de undă λ=600 nm pentru C.V. şi λ=670nm pentru A.M.

Rezultate şi discuţii

Cantitatea de substanţă adsorbită de către un gram de adsorbant a fost calculată de relaţia :

$$A = (C_0 - C_e)\, V/1000 \cdot m$$

unde : C_0 este concentraţia iniţială a soluţiei, mg/l;

C_e - concentraţia de echilibru, mg/l ;

V - volumul soluţiei, ml;

m - cantitatea de adsorbant, g.

Rezultatele experimentale obţinute sunt trecute în tabelul 1.

Reprezentând grafic ln$A$ în funcţie de lnC_e conform relaţiei (5), (fig.1), din panta dreptelor obţinute s-a determinat raportul $RT/\beta = 1/n$ şi din ordonata la origine $A_{max}/C_s^{BT/\beta} = \alpha$, valorile lor fiind trecute în tabelul 2.

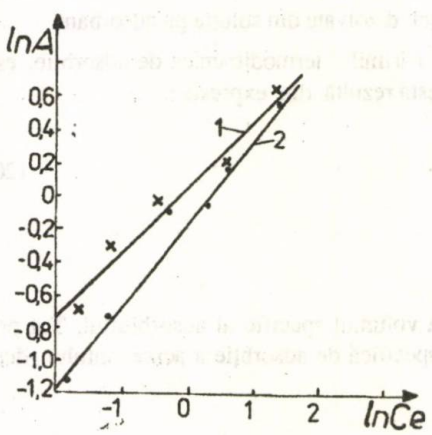


Fig.1. Dependenţa ln$A$ de lnC_e :
1 - cristal violet; *2* - albastru metilen

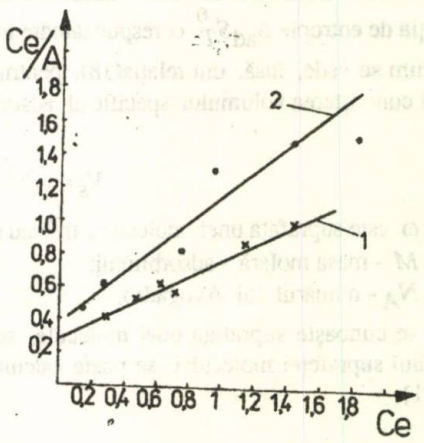


Fig.2. Dependenţa C_e/A de C_e :
1 - cristal violet; *2* - albastru metilen

Tabelul 2

VALORILE DIVERSELOR MĂRIMI CALCULATE DIN ECUAŢIILE (1-19)

Mărime / Adsorbit	$1/n$	α	$\beta\ 10^{-3}$, J/mol	A_{max}, mg/g rel.7	A_{max}, mg/g rel.15	C_S, mg/l	V_S, cm^3/g	$\omega 10^2$, m^2	tgφ	$\Delta_{ad}G_T^0$, J/mol	$\Delta_{ad}H_T^0$, J/mol	$\Delta_{ad}S_T^0$ J/molK
C.V.	0,4	1,05	6,09	2,00	1,70	5,00	5,39	230	0,110	-31204	-5586	87,4
A.M.	0,5	0,84	4,87	1,26	1,25	2,19	9,78	300	0,205	-29175	-2998	89,3

Ţinând seama de relaţiile (6) şi de factorul B se consideră ca fiind de forma $B = D.R$ [11], în care R este constanta generală a gazelor, rezultă că raportul D/β este de natură energetică, ceea ce concretizează semnificaţia termenilor α şi $1/n$, adică se vede că $1/n$ este legat de coeficientul de afinitate caracteristic adsorbitului, iar α este legat de cantitatea maximă de substanţă ce ar putea fi adsorbită şi de coeficientul de afinitate prin intermediul lui C_s^{BT}/β.

Reprezentarea grafică, conform ecuaţiei (7), este ilustrată în figura 2.

Din panta dreptelor s-a calculat A_{max} cu ajutorul căruia, conform relaţiilor (6), s-au determinat concentraţiile C_S, valorile acestora fiind trecute în tabelul 2.

Din considerentele stabilite în relaţiile (8) - (19) prin reprezentarea grafică, conform ecuaţiei (16), (fig.3), s-au determinat tangentele dreptelor tgφ (tabelul 2). Admiţând suprafaţa unei molecule de A.M. ca fiind de ordinul $300 \cdot 10^{-20}$ m^2 [1, 12] cu ajutorul acesteia s-a evaluat volumul specific al A.M. conform relaţiei(20). Tot prin intermediul suprafeţei considerate a moleculei de A.M s-a calculat suprafaţa specifică de adsorbţie a tufului vulcanic, după relaţia (21), valoarea acesteia fiind de 7,12 m^2.

Prin intermediul volumului specific astfel determinat şi prin intermediul tgφ s-au evaluat mărimile de adsorbţie ale A.M. $\Delta_{ad}G_T^0$, $\Delta_{ad}H_T^0$, $\Delta_{ad}S_T^0$, trecute în tabelul 2.

Admiţând că şi C.V. ocupă aceeaşi suprafaţă de adsorbţie, pe acelaşi adsorbant, s-a calculat suprafaţa unei molecule de C.V. cu ajutorul căreia s-a evaluat volumul specific, iar cu ajutorul acestuia s-au determinat şi pentru C.V. mărimile termodinamice de adsorbţie cuprinse de asemenea în tabelul 2.

Cu cât tgφ din reprezentarea grafică a relaţiei (16) (fig.3) este mai mică, cu atât mărimea B este mai mică, iar activitatea termodinamică este mai mare [9]. Acest lucru se reflectă în valorile entalpiei libere de adsorbţie $\Delta_{ad}G_T^0$.

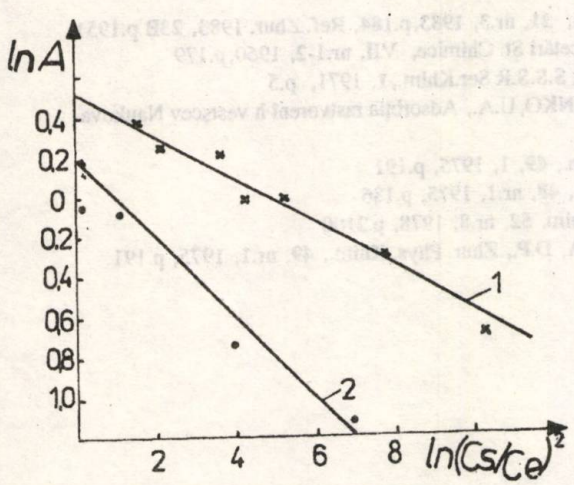


Fig.3. Dependenţa ln$A$ de $(\ln C_s/C_e)^2$:
1 - cristal violet; *2* - albastru metilen

Aşa cum se remarcă, din tabelul 2, valoarea entalpiei libere de adsorbţie corespunzătoare C.V. este mai mare decât cea corespunzătoare A.M., ceea ce este în deplină concordanţă cu afirmaţia anterioară, deoarece tg φ pentru C.V. este mai mică decât pentru A.M. (fig.3).

De asemenea cu cât suprafaţa unei molecule de adsorbit este mai mare, afinitatea este mai mică pentru acelaşi adsorbant. Deşi dimensiunile, respectiv suprafaţa acoperită de către moleculele unui adsorbit, depind de : dimensiunile moleculelor acestuia, caracteristicile adsorbantului şi alţi factori [12], datele corespunzătoare celor doi adsorbiţi C.V. şi A.M., corespund foarte bine observaţiei făcute anterior. Astfel $\omega_{CV}/\omega_{AM} \approx \beta_{AM}/\beta_{CV}$.

Din datele tabelului 2 se vede că utilizând la adsorbţia din soluţii numai ecuaţia Freundlich, nu se poate spune mai nimic cu privire la capacitatea de adsorbţie a unor substanţe solide adsorbante, pe câtă vreme folosind izoterme de adsorbţire, cum sunt cele din lucrare, se pot trage concluzii mult mai complete. Astfel, aşa cum se remarcă, deşi nu sunt diferenţe prea mari, totuşi cristalvioletul se adsoarbe mai mult decât albastrul metilen.

Caracteristicile energetice, care se obţin pe baza izotermelor de adsorbţie, ilustrează interacţiuni mult mai complexe adsorbit-adsorbant. Cu toate acestea, având în vedere valorile entalpiei libere, respectiv ale entalpiei de adsorbţie, calculate pe baza datelor experimentale, se poate considera că legăturile dintre adsorbant şi adsorbit sunt mai puternice în cazul C.V. decât în cazul A.M.

În utilizarea datelor trebuie avut în vedere, de asemenea, că procesul de adsorbţie în sistemul solid-lichid este mai complicat decât în sistemul solid-gaz, în sensul că se poate adsorbi nu numai substanţa dizolvată, ci şi solventul. În asemenea sisteme, procesul de adsorbţie propriu-zis, poate fi însoţit şi de un schimb ionic. De aceea caracterizarea mai completă se poate face numai în cazul în care se cunoaşte suprafaţa de adsorbţie a adsorbantului determinată prin metode corespunzătoare.

Concluzii

Pe baza datelor experimentale, obţinute la adsorbţia cristalvioletului şi albastrului metilen din soluţii apoase, s-au calculat o serie de mărimi termodinamice şi de adsorbţie, utile stabilirii caracteristicilor de adsorbţie.

Utilizarea unei singure izoterme de adsorbţie, spre exemplu Freundlich, nu permite caracterizarea completă a unui sistem de adsorbţie solid-lichid. În asemenea situaţii este necesară folosirea unor astfel de izoterme de adsorbţie, care să permită determinarea a cât mai multor mărimi în vederea stabilirii condiţiilor optime de adsorbţie.

Bibliografie

1. KELTEV, N.V., Osnovî adsorbţionoi tehniki, Moscova Izd.Khim. 1984, p.50, 112
2. RODZILLER, S.D., KOMUNAR, G.M., MARIMOVA, A.M. şi IANBULATOVA, F., Metodî fiz. khim ocistki promîşl. stocin. vod. M.1981 , p.104
3. .ABE, I., KIHAYASHI, K., KITAGAVA, M. şi HIRASHIMA, T., T.Sci. Ind. , **57**, nr.2, 1983, p.63, Ref.Zhur , 1983, 19B1742
4. ABE, I., KIHAYASHI, K. şi KITAGAVA, M., Carbon, **21**, nr.3, 1983, p.184, Ref..Zhur. 1983, 23B p.1951
5. LATIU, E., MIHAI, F. şi CICOARE, L., Studii şi Cercetări St. Chimice, VII, nr.1-2, 1960, p.179
6. DUBININ, M.M. şi ASTAHOV, V.A., Izv.Akad.Nauk S.S.S.R Ser.Khim., **1**, 1971, p.5
7. KOGANOVSKI, A.M., LEVCENKO, T.M. şi KIRICENKO, U.A., Adsorbţia rastvorenî h vestşcev Naukova Dombasa Kiev, 1977, p.60
8. STADNIK, A.M. şi ELTEKOV, I.A., Zhur.Phys.Khim., **49**, 1, 1975, p.191
9. STADNIK, A.M. şi ELTEKOV, I.A., Zhur.Phys.Khim, **48**, nr.1, 1975, p.186
10. STADNIK, A.M. şi ELTEKOV, I.A., Zhur. Phys. Khim, **52**, nr.8, 1978, p.2100
11. DUBININ, M.M., ZAVERINA, E.D. şi TIMOFEEVA, D.P., Zhur. Phys. Khim., **49**, nr.1, 1975, p.191

Intrat în redacţie : 26 IV 1991

SONIA GUTT
GHEORGHE GUTT
ŞTEFAN IVĂŞCAN

Contribuţii la bilanţul de materiale şi energetic în cazul procesului de găurire electrochimică

C.Z.: 541.13

The present paper is a comparative study of the material and energetic balance sheets, both from a theoretical and real point of view for electrochemical boring with rotative and nonrotative electrode, with or without electrolyte throb. The great amount of research work, work conditions as well as the established dependences of current density led to very important conclusions on the optimum conditions of work and the choice of the proper electrochemical boring.

Una dintre principalele aplicaţii ale procesului de prelucrare dimensională electrochimică cu depasivare hidrodinamică (ECMH) este găurirea [1-7]. Necesitatea efectuării găurilor pe cale electrochimică apare în primul rând la oţeluri înalt aliate, greu prelucrabile prin aşchiere [1-3]. Din această categorie de materiale metalice fac parte în primul rând oţeluri înalt aliate austenitice şi austenito-feritice, cu utilizare largă în industria chimică, extractivă şi nucleară. Într-un studiu comparativ [1,4], s-au prezentat rezultatele experimentale obţinute în cazul găuririi electrochimice, în patru variante: găurire cu electrod nerotativ (fig.1a), găurire cu electrod rotativ fără pulsarea electrolitului (fig. 1b), găurire cu electrod rotativ cu pulsarea electrolitului (fig. 1c) şi găurire cu electrod multiplu (fig. 1d).

Scopul acestei lucrări a fost acela de a efectua bilanţul de materiale şi energetic pentru cele patru tipuri de găurire, în cazul oţelului aliat 7TiNiCrl80, în vederea stabilirii regimului optim de prelucrare.

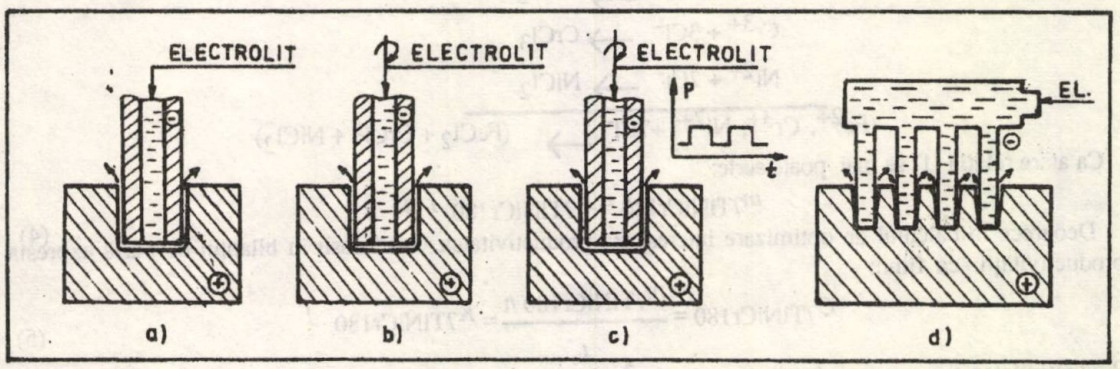


Fig. 1. Reprezentarea schematică a găuririi electrochimice:
a - cu electrod nerotativ; *b* - cu electrod rotativ ; *c* - cu electrod rotativ şi pulsarea electrolitului; *d* - cu electrod multiplu

Conf. dr. ing. SONIA GUTT, conf. dr.ing. GHEORGHE GUTT Universitatea „Ştefan cel Mare" - Suceava.
Prof.dr.ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, Institutul Politehnic "Gheorghe Asachi". Facultatea de Chimie Industrială, Iaşi.

Bilanţul de materiale teoretic şi real pentru procesul de dizolvare anodică.

Masa de metal dizolvat la anod pentru un component oarecare are expresia [8-11]:

$$m_{Ai} = \frac{\upsilon_{Ai} \cdot M_{Ai} \cdot t \cdot \eta_{curent} \cdot I}{z_{Ai} \cdot F} \quad (1)$$

În cazul dizolvării aliajelor este greu de stabilit valoarea termenilor M_{Ai} , z_{Ai}. Deoarece într-un aliaj diferitele faze structurale de tip soluţie solidă, compus chimic intermetalic, amestec mecanic se dizolvă cu viteze diferite, nu este suficient să se facă media ponderată a valorilor coeficienţilor stoichiometrici ai componenţilor, care intră în compoziţia aliajului. În cazul concret al oţelului austenito-feritic de tip 7TiNiCrl80, din ferită şi austenită, soluţia solidă este formată din cei doi constituenţi, care se dizolvă.
Pentru soluţii solide dizolvarea este destul de uniformă, ceea ce permite viteze de avans ridicate fără pericolul apariţiei unor scurtcircuite între electrodul sculă şi o fază care se dizolvă anodic mai greu cum sunt compuşii chimici, amestecurile mecanice şi compuşii intermetalici. Plecând de la aceste considerente pentru oţelul 7TiNiCr180 cu compoziţia:

C	Mn	Si	S	Pmax	Cr	Ni	alte elemente
0,07	2,0	1,0	0,030	0,045	17-19	9-11	Ti 5x%C

$\rho = 7,9\ g/cm^3$

s-a calculat coeficientul electrochimic cu formula:

$$K_{aliaj} = \frac{100}{\frac{P_1}{K_1} + \frac{P_2}{K_2} + \ldots \frac{P_n}{K_n}} \quad (2)$$

unde: $\frac{P_1}{K_1} \ldots \frac{P_n}{K_n}$ reprezintă raporturile dintre cantitatea de component 1...*n*, luate în procente, şi coeficientul electrochimic al elementului de aliere respectiv şi a rezultat valoarea:

$$K_{7TiNiCr180} = 0,0172\ g/A_{min} \quad (3)$$

Principalele reacţii ale cationilor rezultaţi la dizolvarea anodică cu electrolitul clorură de sodiu sunt:

$$Fe^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow FeCl_2$$

$$Cr^{3+} + 3Cl^- \longrightarrow CrCl_3$$

$$Ni^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow NiCl_2$$

$$(Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}) + 7Cl^- \longrightarrow (FeCl_2 + CrCl_3 + NiCl_2)$$

Ca atare relaţia (1) se mai poate scrie:

$$m_{7TiNiCr180} = K_{7TiNiCr180} \cdot I \cdot t,\ g \quad (4)$$

Deoarece în calculul de optimizare interesează productivitatea, s-a folosit în bilanţul de masă expresia productivităţii ca fiind:

$$Q_{7TiNiCr180} = \frac{m_{7TiNiCr180}/t}{t} = K_{7TiNiCr180} \cdot I \quad (5)$$

Productivitatea s-a exprimat în g/min şi în mm^3/min. S-a calculat şi viteza de avans teoretică necesară pe baza următoarelor presupunerii: 1) randamentul de curent este 100 %; 2) viteza de dizolvare anodică este egală cu viteza de avans.
Datele de bilanţ real conţin productivitatea reală, viteza de avans medie reală şi randamentul de curent. In ceea ce priveşte viteza de avans trebuie menţionat faptul că în condiţiile avansului automat, aşa cum s-a lucrat în timpul determinărilor experimentale, viteza de avans nu reprezintă o mărime constantă, deoarece ea se adaptează evoluţiei electrochimice a procesului.

Tabelul 1

GĂURIRE CU ELECTROD NEROTITOR

Bilanțul de masă teoretic				Bilanțul de masă real				
i, A/cm^2	I, A	$Q_{m\,teoretic}$, g/min	$Q_{v,teoretic}$, mm^3/min	$V_{a\,teoretic}$, mm/min	$Q_{m.real}$ g/min	$Q_{v.real}$, mm^3/min	$V_{a.med.real}$, mm/min	η %
50	157	2,60	329	1,04	2,86	362	1,15	101
100	314	5,23	662	2,11	6,43	813	2,59	123
150	471	7,81	989	3,15	9,76	1235	3,93	125
200	628	10,40	1325	4,22	13,31	1684	5,30	128
250	785	13,09	1657	5,27	17,01	2153	6,85	130
300	942	15,60	1979	6,30	21,83	2763	8,79	140
350	1099	18,30	2320	7,38	26,00	3698	11,70	142
400	1256	20,90	2651	8,44	35,00	3746	11,90	167

Tabelul 2

GĂURIRE CU ELECTROD ROTITOR 250 rot/min

i	I	$Q_{m.teoretic}$	$Q_{v.teoretic}$	$V_{a.teoretic}$	$Q_{m.real}$	$Q_{v.real}$	$V_{med.real}$	η
50	157	2,60	329	1,04	4,00	506	1,61	153
100	314	5,23	662	2,11	8,52	1078	3,43	162
150	471	7,81	989	3,15	12,50	1582	5,03	160
200	628	10,40	1325	4,22	16,30	2063	6,56	156
250	785	13,09	1657	5,27	20,00	2531	8,05	152
300	942	15,60	1979	6,30	24,45	3095	9,85	156
350	1099	18,30	2320	7,38	27,65	3500	11,14	151
400	1256	20,90	2651	8,44	30,50	3860	11,28	145

Tabelul 3

GĂURIRE CU PULSAREA ELECTROLITULUI 250 puls./min

i	I	$Q_{m.teoretic}$	$Q_{v\,teoretic}$	$V_{a.\,teoretic}$	$Q_{m\,real}$	$Q_{v.real}$	$V_{a\,med.\,real}$	η
50	157	2,60	329	1,04	5,50	696	2,21	211
100	314	5,23	662	2,11	11,00	1392	4,43	210
150	471	7,81	989	3,15	16,52	2091	6,65	211
200	628	10,40	1325	4,22	21,72	2749	8,75	209
250	785	13,09	1657	5,27	26,56	3362	10,7	203
300	942	15,60	1979	6,30	29,51	3735	11,8	189
350	1099	18,30	2320	7,38	32,58	4124	13,1	172
400	1256	20,90	2651	8,44	38,11	4824	15,3	182

Tabelul 4

GĂURIRE CU ELECTROD MULTIPLU 12 x 785,8 mm^2

i	I	$Q_{m.teoretic}$	$Q_{v.teoretic}$	$V_{a\,teoretic}$	$Q_{m\,real}$	$Q_{v\,real}$	$V_{a.medie\,reală}$	η
50	471	7,81	989	1,04	9,36	1184	1,25	120
100	942	15,71	1988	2,02	19,63	2484	2,62	125
150	1413	23,56	2982	3,16	30,6	3873	4,11	130
200	1884	31,42	3977	4,22	41,47	5249	5,57	135
250	2355	39,28	4972	5,27	54,99	6960	7,38	140
300	2826	47,10	5960	5,90	68,29	8644	9,17	146
350	3297	54,90	6949	7,37	87,84	1047	11,11	159
400	3768	62,80	7949	8,43	103,62	1311	13,90	165

Din acest motiv, viteza de avans reală reprezintă o mărime medie, obţinută ca media aritmetică a vitezei la începutul prelucrării şi a vitezei la sfârşitul prelucrării. Bilanţurile reale şi teoretice pentru găuririle analizate din punct de vedere al aspectelor cantitative şi calitative, sunt prezentate în tabelele 1-4.

Întrucât din analiza proceselor de găurire cu electrod rotativ şi rotativ cu pulsarea electrolitului a rezultat că la turaţia maximă parametrii cantitativi şi calitativi au valori maxime, bilanţul de materiale şi energetic s-a efectuat numai pentru turaţia de 250 rot/min, respectiv 250 pulsaţii/min.S-a considerat că electrodul sculă (catod) nu a suferit transformări şi ca atare nu s-a efectuat bilanţul catodic. Eventualele degradări ale acestuia, legate de pierderi de material prin efect Joule-Lenz (electroeroziune) cât şi pierderi de material în cazul ajustării mecanice a părţii active, în vederea refolosirii, reprezintă accidente nedorite datorate unui regim tehnologic necorespunzător.

Bilanţul energetic pentru procesul de dizolvare anodică cu depasivare hidrodinamică

Bilanţul energetic prezintă o importanţă deosebită pentru procesul de găurire electrochimică, deoarece scoate în evidenţă consumurile energetice specifice în funcţie de diferitele condiţii de lucru. Din punct de vedere energetic interesează atât bilanţul energetic parţial al procesului electrochimic propriu-zis, cât şi bilanţul energetic total în care sunt cuprinse formele de energie, care participă la prelucrarea electrochimică.

Bilanţul teoretic şi real

La stabilirea consumului energetic specific, pentru procesul electrochimic, pentru unitatea de masă dizolvată în procesul electrochimic propriu-zis, se consideră expresia energiei electrice într-un circuit electric cu consumator rezistiv [10].

$$W = U \cdot I \cdot t \tag{6}$$

şi bilanţul de materiale pentru un component oarecare (1), considerând că energia specifică are expresia:

$$\frac{W}{m_{Ai}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_{Ai}} \tag{7}$$

Prin împărţirea relaţiilor (6) şi (4) se obţine:

$$W = \frac{Z_{Ai} \cdot F \cdot U_{\text{celulă}}}{\upsilon_{A_i} \cdot \eta_{A_i} \cdot A_{Ai}} \quad , \quad \text{kW/kg} \tag{8}$$

Pentru cazul concret al oţelului 7TiNiCr180 termenul

$$\frac{Z_{Ai} \cdot F}{A_{Ai}} = \frac{1}{K_{7\text{TiNiCr180}}} \tag{9}$$

reprezintă coeficientul electrochimic mediu ponderat stabilit la bilanţul de materiale. Tot de aici rezultă şi valoarea 1 pentru coeficientul stoichiometric.

Tensiunea de descărcare teoretică necesară la întocmirea bilanţului energetic teoretic şi la calcularea randamentului energetic se poate stabili în mod exact numai pe baza diagramelor potenţial-compoziţie. Asemenea diagrame există însă numai pentru aliaje de obicei bicomponente, alame, bronzuri, oţel carbon, trasarea lor fiind anevoioasă pentru oţeluri aliate multicomponente de tipul oţelului 7TiNiCr180.

Având în vedere precizările din literatura de specialitate în acest domeniu [12,13], care arată că potenţialul de descărcare în cazul soluţiilor solide multicomponente este mai apropiat de potenţialul elementului mai electronegativ, dacă aceasta reprezintă ponderea procentuală în compoziţia aliajului, s-a calculat potenţialul de descărcare prin media aritmetică ponderată a potenţialelor de descărcare standard a principalilor cationi, care se dizolvă la anod.

$$\varepsilon^0_{\text{med}} = \frac{100}{\frac{\%\,\text{Fe}}{\varepsilon^0\text{Fe}} + \frac{\%\,\text{Cr}}{\varepsilon^0\text{Cr}} + \frac{\%\,\text{Ni}}{\varepsilon^0\text{Ni}} + \frac{\%\,\text{Ti}}{\varepsilon^0\text{Ti}} + \frac{\%\text{Mn}}{\varepsilon^0\text{Mn}}} \tag{10}$$

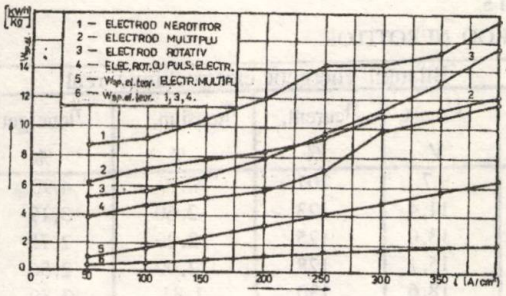


Fig.2. Dependenţa consumului energetic specific electrochimic, teoretic şi real de densitatea de curent pentru cele patru tipuri de găurire

Astfel a rezultat valoarea de $\varepsilon^{o}_{med} = -0,48$ V.

În tabelele 5-8 sunt prezentate datele de bilanţ energetic teoretic şi real pentru cele patru tipuri de găuriri efectuate.

La fel ca şi la bilanţul de materiale, pentru găurirea cu electrod rotitor şi găurirea cu electrod rotitor şi pulsarea electrolitului, s-a efectuat bilanţul energetic numai pentru viteza de rotaţie de 250 rot/min, respectiv 250 pulsaţii/min.

La bilanţul real în afară de consumul energetic specific s-a determinat randamentul energetic cu relaţia:

$$\eta_{energetic} = \eta_{curent} \cdot \eta_{tensiune} \tag{11}$$

$$\eta_{tensiune} = \frac{\varepsilon^{o}_{med}}{U_{electrozi}} \tag{12}$$

Expresia grafică a dependenţelor consumurilor specifice pentru procesul electrochimic propriu-zis pentru cele patru tipuri de găuriri, precum şi consumul teoretic specific este redată în figura 2, în funcţie de densitatea de curent aplicată.

Bilanţul energetic total

Bilanţul energetic total include toate formele de energie, care intră în structura tabloului energetic al procesului de găurire electrochimică. Aceste forme de energie sunt:

1. Energia electrică necesară desfăşurării procesului electrochimic propriu-zis ($W_{Sp\cdot el}$);
2. Energia specifică folosită pentru vehicularea electrolitului ($W_{Sp\cdot pompă}$), o expresie a puterii instalate a pompei de electrolit, pompă care se dimensionează în funcţie de utilajul de prelucrare electrochimică, astfel încât să poată asigura presiunea şi debitul necesar pentru prelucrări de calitate. Acest tip de energie scade cu creşterea densităţii de curent;
3. Energia specifică necesară încălzirii electrolitului ($W_{Sp\cdot înc}$) are valori mai ridicate la densităţi mici de curent şi valori mai mici la densităţi mari de curent deoarece în acest caz efectul Joule-Lenz este mai pronunţat şi necesarul de energie din exterior pentru menţinerea temperaturii electrolitului mai scăzut. Necesarul de energie din exterior pentru încălzire s-a calculat pentru o baie cu capacitatea de 100 l electrolit, pentru lucru timp de 8 h. În cazul densităţilor mari de curent, peste 200 A/cm^2, după un timp se depăşeşte temperatura de 40 ^{o}C şi în acest caz intră în funcţiune sistemul automat de termostatare, care cuplează circuitul de răcire cu apă. Dintre toate formele de energie, care intervin în prelucrarea ECMH, energia specifică pentru încălzire are ponderea cea mai mică;
4. Energia specifică pentru avansul electrodului sculă ($W_{Sp.avans}$), reprezintă energia/kg substanţă dizolvată necesară pentru acţionarea avansului electrodului sculă. Acest consum scade cu creşterea densităţii de curent, respectiv cu creşterea productivităţii. Acest consum este influenţat favorabil de toate situaţiile care duc la creşterea productivităţii în aceleaşi condiţi i de densitate de curent (găurirea cu electrod rotativ şi cu electrod rotativ şi pulsarea electrolitului).

Tabelul 5

GĂURIREA CU ELECTROD NEROTITOR

Bilanțul energetic electrochimic teoretic					Bilanțul energetic electrochimic real			
i, A/cm^2	I, A	$U_{teoretică}$, V	$W_{teoretic}$, KW.h	$W_{spec.real}$, KWh/Kg	$U_{reală}$, V	η_{curent}, %	$\eta_{tensiun}$, %	$\eta_{energet}$ %
50	157		0,271	8,87	9.7	101	4.90	4.90
100	314		0,540	9,29	11,4	123	2,60	3,19
150	471		0,813	10,46	13,0	125	2,20	2,75
200	628	-0,48	1,083	11,88	15,1	128	2,00	2,56
250	785		1,353	14,31	18,6	130	1,83	2,30
300	942		1,627	15,11	21,0	140	1,74	2,43
350	1099		1,897	14,42	23,0	142	1,71	2,73
400	1250		2,160	17,80	25,3	167	1,64	2,30

Tabelul 6

GĂURIRE CU ELECTROD ROTITOR 250 rot/min

i	I	$U_{teoretică}$	$W_{teoretic}$	$W_{spec.real}$	$U_{reală}$	η_{curent}	$\eta_{tensiune}$	$\eta_{energetic}$
50	157	-	0,271	5,23	8,0	153	6,00	9,18
100	314	-	0,540	5,71	9,3	162	5,10	8,26
150	471	-	0,813	6,78	10,8	160	4,40	7,04
200	628	- 0,48	1,083	7,96	12,4	156	3,80	5,92
250	785	-	1,353	9,61	14,7	152	3,20	4,86
300	942	-	1,627	10,98	17,1	156	2,80	4,36
350	1099	-	1,897	13,31	20,1	151	2,30	3,47
400	1250	-	2,160	15,71	23,0	145	2,00	3,01

Tabelul 7

GĂURIRE CU PULSAREA ELECTROLITULUI 250 puls./min

i	I	$U_{teoretică}$	$W_{teoretică}$	$W_{spec.real}$	$U_{reală}$	η_{curent}	$\eta_{tensiune}$	$\eta_{energetic}$
50	157	-	0,271	3,850	8,1	211	5,90	12,44
100	314	-	0,540	4,560	9,6	210	5,00	10,50
150	471	-	0,813	5,084	10,7	211	4,48	9,45
200	628	- 0,48	1,083	5,780	12,0	208	4,00	8,32
250	785	-	1,353	7,044	14,3	202	3,35	6,76
300	942	-	1,627	8,941	16,8	189	2,80	5,29
350	1099	-	1,897	10,620	18,9	178	2,50	4,45
400	1250	-	2,160	11,863	21,7	182	2,21	4,02

Tabelul 8

GĂURIRE CU ELECTROD MULTIPLU 12 x 785,8 mm^2

i	I	$U_{teoretică}$	$W_{teoretic}$	$W_{spec.real}$	$U_{reală}$	η_{curent}	$\eta_{tensiune}$	$\eta_{energetic}$
50	471	-	0,813	6,20	7,4	120	6,40	7,68
100	942	-	1,627	7,17	8,9	125	5,30	6,62
150	1413	-	2,440	7,60	9,9	130	4,83	6,24
200	1884	- 0,48	3,251	8,32	11,0	135	4,31	5,80
250	2355	-	4,067	9,49	13,3	140	3,60	5,04
300	2826	-	4,833	10,96	15,9	146	3,02	4,38
350	3297	-	5,694	11,26	18,0	159	2,66	4,23
400	3768	-	6,512	12,18	20,1	165	2,30	3,79

5. Energia specifică sistemului de automatizare $W_{Sp.auto}$ reprezintă necesarul sistemului de automatizare complex aferent maşinii de găurit.Evoluţia acestei forme de energie depinde de asemenea de densitatea de curent, precum şi de factorii care duc la creşterea randamentului (rotaţie, pulsaţie etc.).

6. Energia specifică de rotaţie a electrodului $W_{Sp.rot}$, reprezintă energia necesară sistemului (motorului) de rotaţie a electrodului sculă. Această formă de energie intervine numai la găurirea cu electrod rotativ şi găurirea cu electrod rotativ şi pulsarea electrolitului.

Datele referitoare la bilanţul total de energie sunt cuprinse în tabelul 9 pentru găurirea cu electrod nerotitor, tabelul 10 pentru găurirea cu electrod rotitor 250 rot/min, tabelul 11 găurirea cu pulsarea electrolitului (250 pulsaţii/min), tabelul 12 găurirea multiplă.

Dacă se reprezintă grafic, în vederea unui studiu comparativ, evoluţia productivităţii şi a consumului energetic pentru găurirea cu electrod nerotativ,(fig.3a), găurirea cu electrod rotativ fără pulsarea electrolitului, (fig.3b), găurirea cu electrod rotativ cu pulsarea electrolitului, (fig.3c) şi găurirea multiplă, (fig.3d), se obţine un tablou sintetic al influenţei densităţii de curent asupra celor doi parametri cantitativi analizaţi în bilanţul de materiale şi energetic. Imbinând nivelele cele mai scăzute ale consumurilor energetice cu nivele de productivitate corespunzătoare şi ţinând seama şi de aspectele calitative legate de rugozitate, conicitate a găuririi, abatere de circularitate şi instalarea eroziunii electrice la densităţi de curent ridicate [1-2], s-a stabilit pentru fiecare tip de găurire domeniul optim (cel haşurat) al densităţilor de curent. În figura 3d s-au reprezentat două curbe de productivitate. Curba *1* reprezintă evoluţia productivităţii în cazul găuririi multiple cu un modul de 9 electrozi, cu o suprafaţă totală de 3 ori mai mare decât în primele trei cazuri. Curba *2* reprezintă evoluţia productivităţii la o suprafaţă de 3,14 cm^2, egală cu cea din primele trei cazuri. Pentru studii comparative între diferitele tipuri de găuriri este edificatoare numai curba 2.

Dizolvarea metalului la limita grăuntelui de austenită sau ferită, smulgerea şi antrenarea de către electrolitul sub presiune a grăuntelui erodat, face ca în cazul acestei prelucrări electrochimice să fie necesare cantităţi mai mici de curent decât prevede legea lui Faraday pentru dizolvarea acelei aşi cantităţi de metal prin trecerea metalului în soluţie ion după ion. Ca atare, în cazul acestor procese ar trebui determinată legitatea ce le descrie, lucru care necesită un volum imens de cercetări, ce depăşeşte cadrul acestei lucrări.

În acelaşi context trebuie arătat că determinarea coeficientului electrochimic după relaţia 2 este principial incorectă, deoarece ea presupune structură izotropă a aliajului luându-se în considerare numai compozitia chimică. Se neglijează structura, tratamentele termice sau influenţa prelucrării materialului. Este necesară determinarea unui coeficient de corecţie, care să ţină seama de influenţele menţionate.

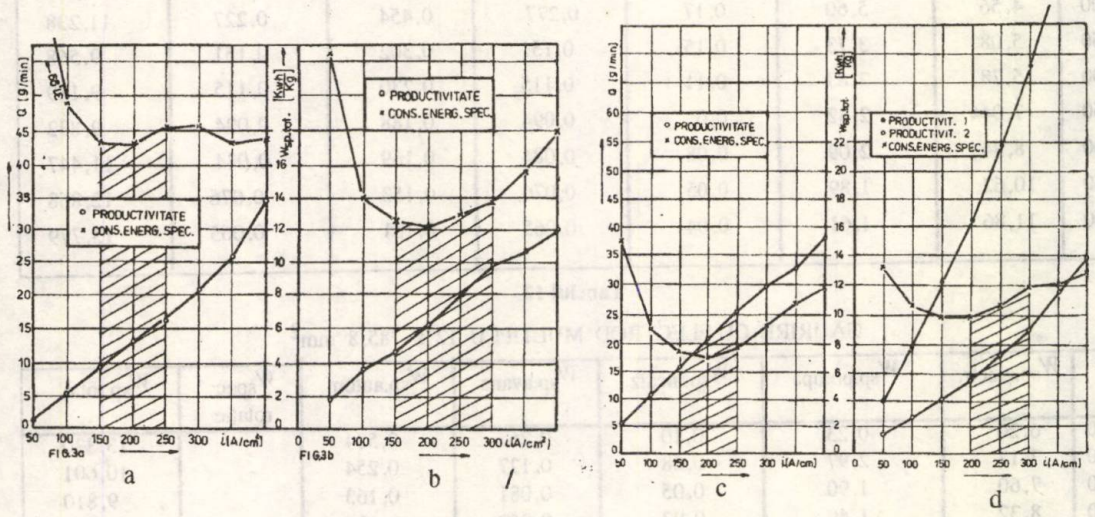


Fig. 3. Regimul optim de lucru pentru găurirea electrochimică cu:
a - eletrod nerotitor; *b* - electrod rotitor; *c* - electrod rotitor cu pulsarea electrolitului; *d* - electrod multiplu.

Tabelul 9

GĂURIRE CU ELECTROD NEROTITOR

			Bilanțul energetic total				
i, A/cm^2	$W_{spec\ electroch}$, kWh/kg	$W_{sp.pompă}$, kWh/kg	$W_{sp.încălz.}$, kWh/kg	$W_{sp.avans}$, kWh/kg	$W_{sp.autom}$, kWh/kg	$W_{sp.rotație}$, kWh/kg	$W_{sp.total}$, kWh/kg
50	8,87	20,3	0,20	0,877	1,750	-	31,997
100	9,29	9,03	0,17	0,389	0,779	-	19,658
150	10,46	5,95	0,15	0,256	0,512	-	17,328
200	11,88	4,36	0,11	0,187	0,381	-	16,910
250	14,31	3,41	0,09	0,147	0,294	-	18,250
300	15,11	2,66	0,08	0,114	0,229	-	18,193
350	14,42	2,23	0,05	0,096	0,192	-	16,981
400	15,09	1,66	0,04	0,071	0,142	-	17,003

Tabelul 10

GĂURIRE CU ELECTROD ROTITOR 250 rot/min

i	$W_{sp.electr}$	$W_{sp.pompă}$	$W_{sp.încălz.}$	$W_{sp.avans}$	$W_{sp.autom.}$	$W_{sp.rotație}$	$W_{sp.total}$
50	5,23	14,58	0,20	0,625	1,250	0,625	22,51
100	5,71	6,84	0,17	0,293	0,580	0,293	13,88
150	6,78	4,66	0,15	0,200	0,401	0,200	12,39
200	7,96	3,57	0,11	0,153	0,306	0,153	12,25
250	9,61	2,91	0,09	0,125	0,251	0,125	13,11
300	10,98	2,38	0,08	0,102	0,204	0,102	13,84
350	13,31	2,11	0,05	0,0904	0,180	0,090	15,92
400	15,71	1,91	0,04	0,0810	0,163	0,081	17,98

Tabelul 11

GĂURIRE CU PULSAREA ELECTROLITULUI 250 puls./min

i	$W_{sp.electr.}$	$W_{sp.pompă}$	$W_{sp.încălz.}$	$W_{sp.avans}$	$W_{sp.autom}$	$W_{sp.rotație}$	$W_{sp.total}$
50	3,85	11,21	0,20	0,454	0,909	0,454	17,077
100	4,56	5,60	0,17	0,277	0,454	0,227	11,238
150	5,08	3,73	0,15	0,151	0,302	0,151	9,568
200	5,78	2,83	0,11	0,115	0,230	0,115	9,189
250	7,044	2,32	0,09	0,094	0,188	0,094	9,832
300	8,94	2,09	0,08	0,084	0,169	0,084	11,447
350	10,62	1,89	0,05	0,076	0,153	0,076	12,868
400	11,86	1,61	0,04	0,065	0,131	0,065	13,779

Tabelul 12

GĂURIRE CU ELECTROD MULTIPLU 12 x 785,8 mm^2

i	$W_{sp.electr.}$	$W_{sp.pompă}$	$W_{sp.încălz.}$	$W_{sp.avans}$	$W_{sp.autom}$	$W_{spec\cdot rotație}$	$W_{sp.total}$
50	6,20	0,23	0,10	0,267	0,534	-	13,330
100	7,17	2,97	0,08	0,127	0,254	-	10,601
150	7,60	1,90	0,05	0,081	0,163	-	9,810
200	8,32	1,40	0,02	0,060	0,120	-	9,926
250	9,49	1,06	0,01	0,045	0,090	-	10,695
300	10,96	0,85	0,008	0,036	0,073	-	11,927
350	11,26	0,66	0,006	0,028	0,056	-	12,014
400	12,18	0,56	0,003	0,014	0,048	-	12,737

Concluzii

- Prelucrarea electrochimică dimensională reprezintă un procedeu de prelucrare, la care productivitatea este proporţională cu densitatea de curent şi nu este limitată de suprafaţa de prelucrat.
- Consumurile energetice specifice totale la găurirea electrochimică se situează la valori destul de ridicate. Pentru cele patru tipuri de găurire consumurile scad în ordinea următoare: 1) gaurirea cu elctrod nerotitor; 2) găurirea cu electrod rotitor; 3) găurirea cu rotirea şi pulsarea electrolitului; 4) găurirea multiplă.
- Ponderea cea mai mare în consumurile energetice specifice totale o au consumul de econsumul energetic specific electrochimic şi consumul energetic specificpentru vehicularea electrolitului. La densităti mici de curent este predominant consumul energetic specific pentru vehicularea electrolitului , iar la densităţi mari de curent consumul specific electrochimic. Acest lucru se explică prin faptul că la densităţi mici de curent productivitatea este mică, iar energia consumată pentru vehicularea electrolitului în vederea dizolvării unui kg de masă metalică este mare. La densităţi mari de curent creşte productivitatea şi corespunzător scade energia consumată pentru vehicularea electrolitului. La creşterea densităţii de curent creşte şi tensiunea aplicată electrozilor, ceea ce duce la consumuri energetice electrochimice mai ridicate.
- Dintre consumurile specifice energetice, care intervin la prelucrarea electrochimică, se poate interveni eficient numai asupra consumului energetic pentru procesul electrochimic propriu-zis.

În acest sens există trei posibilităţi: 1) folosirea unor electroliţi cu conductivitate electrică ridicată;
2) prelucrări cu interstiţii de lucru mici ceea ce duce la creşterea productivităţii şi la scăderea tensiunii aplicate celor doi electrozi; 3) folosirea unor procedee noi de prelucrare, care să ducă la creşterea productivităţii procesului. În acest sens este edificatoare găurirea electrochimică cu electrod rotativ, şi pulsarea electrolitului.

- Consumul energetic specific total, pentru toate cele patru găuriri, înregistrează în funcţie de densitatea de curent un minim cuprins între 150-250 A/cm^2. Acest minim îşi are explicaţia în faptul că la densităţi mici de curent productivitatea este scăzută, în aceste condiţii creşte ponderea tuturor formelor de energie care concură la obţinerea unui kg de metal dizolvat, ceea ce duce la valori ridicate ale energiilor specifice totale. La densităţi mai mari de curent creşte productivitatea şi scad toate celelalte forme de energie specifică. Aceste scăderi nu compensează însă, la densităţi foarte mari de curent, creşterea importantă a termenului energiei electrochimice specifice ca urmare a creşterii tensiunii aplicate celor doi electrozi. Rezultă că limitele densităţilor de curent cuprinse între 100-150 A/cm^2 pentru găurirea cu electrod nerotitor şi 150-250 A/cm^2 pentru celelalte tipuri de găurire, reprezintă restricţiile în optimizare pentru tipurile de găurire electrochimică prezentate.

Bibliografie

1. GUTT, S., Teză de doctotar, I.P.Iaşi, 1988
2. GUTT, S., GUTT, G., IVĂŞCAN, S., Prelucrare electrochimică a oţelurilor inoxidabile de tip 7TiNiCr180, Rev. Chim, (Bucureşti.), **39**, nr. 4, 1988, p.346
3. GUTT, S., IVĂŞCAN, S., GUTT, G., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr.3, 1988, p.1
4. GUTT, S., GUTT, G., Rev.Constr. de Maşini- în curs de apariţie
5. SOLOMONTEEV, M., Maşinostroienie, Moscova, 1965
6. POPILOV, I.N., Maşinostroienie, 28, Moscova, 1982
7. PETROV, I.N., Elektrodnîie proces i tehnologia elektrohimiceskoi razmerov obrabotki metalov, Ştiinţa Kişinev, 1980
8. GUTT, G., IVĂŞCAN, S., Lucrări simpozion Galaţi, aprilie 1983, p.219
9. GUTT, G., IVĂŞCAN, S., GUTT, S., Buletin Ştiinţific, Inst. de Inv. Superior Suceava, 1984, p.257
10. GUTT, G., IVĂŞCAN, S., GUTT, S., Simpozion TEHNOMUS Suceava, 1984, p.230
11. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972
12. ATANASIU, FACSKO, G., Electrochimie, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958
13. TRUSCULESCU, M., Oţeluri inoxidabile şi refractare, Ed. Facla, Timişoara, 1983

Intrat în redacţie: 19 II 1991

ANA NIMARĂ
AUREL IOVI
CONSTANTIN MATEESCU
ECATERINA PRINCZ
LIVIA MARTONY

Studii asupra îngrăşămintelor complexe cu microelemente

II. Îngrăşăminte complexe cu bor

C.Z.: 6 31.893

The research performed was aimed at getting complex NPK + B fertilizers. From the solubility determinations, thermal stability, RX and IR spectra, the chemical form of boron binding and its assimilation in the plants is established. The fertilizer agrochemical efficiency is studied by following up the sugar content in the sugar beet, establishing the optimum boron content these fertilizers had to have.

Borul este un element esenţial pentru dezvoltarea plantelor.
Având rolul de stimulator al proceselor enzimatice, el activează metabolismul hidraţilor de carbon, ia parte la procesele de oxido-reducere, este implicat în sinteza acizilor nucleici şi în formarea proteinei, participând la procesele de respiraţie ale plantelor.

Simptomele carenţei în bor se manifestă prin ondularea frunzelor, clorozarea şi îngălbenirea organelor vegetative. Intern apar anomalii, care la sfeclă determină boala cunoscută sub denumirea de putregaiul inimii sfeclei de zahăr, ce poate determina scăderea producţiei cu 15-40% [1-2].

Pentru a evita aceste inconveniente s-au fabricat şi experimentat îngrăşămintele complexe NPK cu un conţinut variabil de bor prin introducerea compuşilor de bor în procesul de fabricaţie al îngrăşămintelor complexe NPK, tip nitrofosfaţi.

Cercetările prezente se referă la caracterizarea acestor noi sortimente de îngrăşăminte şi vizează în principal stabilirea interacţiunilor chimice ce apar între bor şi componentele de bază ale îngrăşămintelor NPK, care pot influenţa solubilitatea borului şi deci asimilarea lui de către plante.

Partea experimentală

Materiale

Pentru determinări s-au folosit îngrăşămintele complexe NPK sortimentul 15:15:15, fabricate la AZOMUREŞ S.A., iar ca sursă de bor, acidul boric.

Modul de lucru

Îngrăşămintele NPK cu conţinut variabil de bor s-au preparat prin adăugarea acidului boric în topitura de NPK la 180°C, după care întreaga masă de reacţie s-a omogenizat la această temperatură timp de un minut, apoi s-a uscat în etuvă la 150°C şi s-a mojarat. Noua compoziţie s-a caracterizat prin metode fizico-chimice.

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru Carl Zeiss Jena.

Spectrele RX s-au înregistrat la un difractometru Dron 2.

Analiza chimică s-a efectuat utilizându-se metode clasice pentru determinarea azotului şi fosforului şi spectrofotometrice pentru determinarea potasiului şi a borului.

Prof. dr. ing. AUREL IOVI, Universitatea Politehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială
ing. ANA NIMARĂ, ing. CONSTANTIN MATEESCU, ing. ECATERINA PRINCZ şi
ing. LIVIA MARTONY, Academia Română, Laborator de Chimie Anorganică - Timişoara

Analiza solubilităţii borului din îngrăsământ s-a făcut prin determinarea borului solubil în apă, cât şi în citrat de amoniu după următorul procedeu: 1g îngrăşământ s-a extras în 100 cm^3 apă prin agitare timp de 30 min, după filtrare reziduul rămas s-a extras din nou în 100 cm^3 citrat de amoniu. Borul s-a determinat în cele două filtrate printr-o metodă spectrofotometrică elaborată în cadrul colectivului [3].

Rezultate şi discuţii

Studii de solubilitate - Variaţia solubilităţii borului în funcţie de concentraţia de bor adăugată în îngrăşămintele NPK se prezintă în tabelul 1.

Scădarea solubilităţii pe măsura creşterii cantităţii de bor din îngrăşământ indică o interacţiune chimică între componenţii îngrăşământului NPK + B.

Studii termice - În scopul elucidării reacţiilor chimice care au loc între componenţii îngrăşămintelor NPK şi acidul boric la încălzire s-au urmărit pierderile în greutate pe diferite amestecuri sintetice de îngrăşăminte primare şi acid boric, reziduul rezultat fiind caracterizat prin spectre IR şi RX.

Pentru date cantitative s-au efectuat studii termogravimetrice şi termodiferenţiale, ale căror rezultate sunt prezentate schematic în tabelul 2.

Aşa cum s-a arătat în nota I [4], reacţiile chimice care au loc sunt multiple şi pot fi împărţite în trei domenii de temperatură ,similar îngrăşămintelor NPK + Zn. O concluzie aparte, ce rezultă din tabelul 2, este că introducerea borului în sistem determină creşterea temperaturii la care începe descompunerea îngrăşământului, borul spre deosebire de zinc, având o acţiune de stabilizare asupra îngrăşământului NPK, fapt semnalat de altfel în literatură [5].

Studii roentgenografice - Amestecurile sintetice şi îngrăşămintele NPK + B au fost analizate roentgenografic în scopul identificării compuşilor noi formaţi între acidul boric şi componentele din îngrăşăminte. În tabelul 3 se prezintă caracteristicile roentogenografice ale acestor compuşi.

Analizând datele prezentate în tabelul 3 se constată că îngrăşămintele NPK + B se caracterizează prin d = 4,36 Å şi respectiv 3,54 Å, caracteristice formării, atât a metaboratului de amoniu, cât şi a metaboratului de calciu. În schimb toate îngrăşămintele cu adaos de bor prezintă două linii caracteristice prin d = 6,21 şi respectiv 3,19 Å, linii caracteristice legăturii P - B.

Tabelul 1

VARIAŢIA SOLUBILITĂŢII B ÎN ÎNGRĂŞĂMÂNTUL NPK + B

Bor adăugat	Bor extras					
	H_2O		Citrat		Total	
g B/100g NPK	g	%	g	%	g	%
0,2	0,112	56	0,040	20	0,152	76
0,3	0,142	47	0,046	15	0,188	62
0,5	0,162	32	0,025	8	0,187	40
1,0	0,220	22	0,020	4	0,240	26

Tabelul 2

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A ÎNGRĂŞĂMINTELOR NPK + B

Nr. crt.	Sortimentul	Pierderi, %		
		0 - 200°C	200 - 260°C	260 - 500°C
1.	NPK	4	40	4
2.	NPK + 0,5 % B	4	7	32
3.	NPK + 2,0 % b	7	9	27
4.	NPK + 3,0 % B	7	15	23

Tabelul 3

LINII CARACTERISTICE SPECTRE RX

Nr. crt.	Tipul de compus	T = 180°C									
		I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
1.	H_3BO_3					100	3,68				
2.	NPK					8	3,65			100	2,93
3.	$Ca(BO_2)_2$			75	4,30	60	3,66	10	3,58		
4.	NH_4BO_2(1)			97	4,61	100	3,61				
5.	NH_4BO_2(2)	100	6,27	75	4,50	85	3,64			20	3,15
6.	NPK + 0,3 % B	35	6,27	20	4,50	35	3,60			20	3,19
7.	NPK + 0,5 % B	18	6,21	65	4,36	67	3,65	40	3,54	100	3,19
8.	NPK + 2 % B	15	6.21	51	4,36	42	3,65	48	3,54	100	3,19

1 - Amestec $NH_4NO_3 + H_3BO_3$

2 - Amestec $(NH_4)_2HPO_4 + H_3BO_3$

Tabelul 4

FRECVENŢE CARACTERISTICE ÎN IR

Nr. crt.	Compusul analizat	Frecvenţa, cm-1				
		NO_3^-	HPO_4^{-2}	P-B	B-O-Me	H_2O
1.	H_3BO_3	-	-	-	1200	1450;3200
2.	$Ca(BO_2)_2$	-	-	-	1050;1200	1400;3200
3.	NH_4BO_2 (2)	-	-	930	1030	1400;3200
4.	NPK	1400	1100	-	-	-
5.	NPK + 0,5 % B	-	1100	-	1030	1390;3150
6.	NPK + 1 % B	-	1100	-	1030	1390;3150

Pe baza datelor existente în literatură se poate presupune că la 196° apare şi o interacţiune P - B cu formarea unui borofosfat caracterizat prin d = 3,19 Å [6]. Acest lucru urmează să fie cercetat mai detaliat şi prin alte metode. Prezenţa în topitura NPK şi a unui asemenea compus, explică scăderea solubilităţii borului în îngrăşământ, odată cu creşterea conţinutului de bor.

Studii în IR - Spectrele în IR prezintă benzi de absorbţie intense caracteristice, atât componentelor de bază ale îngrăşămintelor, cât şi benzi caracteristice unor compuşi în care atomul de bor este tetracoordinat [7]. Principalele benzi caracteristice se prezintă în tabelul 4.

Din tabelul 4 rezultă că îngrăşămintele NPK + B se caracterizează prin banda de absorbţie de la 1030 cm-1.

Interacţiuni chimice -În literatură se semnalează existenţa ortofosfatului de bor care se formează în reacţia dintre acidul fosforic şi acidul boric în soluţii apoase concentrate [8]. Acesta se mai poate obţine şi prin încălzirea unui amestec de acid fosforic şi boric la 196°, când în urma unui proces de deshidratare, cristalizează borofosfatul BPO_4, care prin încălzire la 300-400° polimerizează, dând polimeri $(BPO_4)_n$, insolubili în apă. Borofosfaţii au fost utilizaţi ca atare în agricultură, fiind consideraţi ca surse de bor mai eficiente decât acidul boric, datorită solubilităţii lor scăzute.

Pe baza datelor experimentale prezentate anterior se pot trage concluzii asupra interacţiunilor, ce au loc la introducerea acidului boric în topitura NPK la 180°.

Banda de absorbţie de la 1030 cm^{-1} este caracteristică compuşilor în care atomul de bor este tetracoordinat. Din variaţia solubilităţii acestor compuşi funcţie de concentraţia borului în îngrăşămintele NPK, cât şi din pierderile în greutate care au foc la 180°, se poate face presupunerea că la această temperatură, există o probabilitate mică de a avea loc interacţiuni B - P, ci mai degrabă în topitură au loc următoarele reacţii chimice de neutralizare:

Tabelul 5

COEFICIENTUL DE UTILIZARE AL BORULUI DIN NPK + B

Nr. crt.	NPK + B, % B	Bor introdus, mg/g plantă	Bor absorbit, mg/g plantă	Coeficient de utilizare, %
1.	0,3	3,76	0,84	22
2.	0,5	6,30	1,60	4
3.	1,0	12,60	1,63	13
4.	3,0	37,80	2,31	6

$$H_3BO_3 \longrightarrow HBO_2 + H_2O \quad (1)$$

$$HBO_2 + NH_4OH \longrightarrow NH_4BO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$2HBO_2 + CaHPO_4 \longrightarrow Ca(BO_2)_2 + H_3PO_4 \quad (3)$$

Metaboratul de calciu poate să polimerizeze, formând polimeri cu catenă liniară infinită având formula generală: $[Ca(BO_2)_2]_n$. Scăderea solubilităţii borului în îngrăşămintele NPK + B odată cu creşterea conţinutului de bor, constituie un indiciu despre formarea unor asemenea compuşi, fapt confirmat şi din spectrele de raze X.

Studii privind asimilarea borului -Testările agrochimice ale îngrăşămintelor NPK cu conţinut variabil de bor, obţinute industrial la AZOMUREŞ S.A., s-au efectuat în perioada 1983-1986 în colaborare cu Institutul Agronomic Timişoara şi cu ICPA Bucureşti. Experimentările s-au urmărit în judeţele Tulcea, Iaşi, Botoşani, Călăraşi şi Timiş la culturile de sfeclă de zahăr, floarea soarelul, soia, porumb.

Asimilarea borului de către plante, în vase de vegetaţie, s-a urmărit şi prin analiză chimică, fapt ce a permis calcularea coeficientului de utilizare al borului din îngrăşăminte. Rezultatele se prezintă în tabelul 5.

Din tabelul 5 rezultă un coeficient de utilizare al borului din îngrăşământul NPK + 0,3 % B de numai 22 % cu toate că solubilitatea borului în îngrăşământ este circa 62 %.În concluzie nu este necesar să se fabrice îngrăşăminte cu un conţinut mai mare de 0,3 % B, ce ar asigura o cantitate de 0,9 kg B/ha, la o doză de 500 kg NPK/ha, şi care ar fi suficientă timp de 3-4 ani.

Loturile experimentale de sfeclă de zahăr din judeţul Timiş au fost prelucrate separat la Fabrica de Zahăr din Timişoara şi pe baza buletinelor de analiză eliberate de fabrică s-a apreciat că se poate obţine un spor de zahăr de 1500-3000 kg/ha la o doză de 500 kg/ha NPK + 0,3 % B.

Concluzii

Pe baza studiilor efectuate se poate trage concluzia că prin încorporarea unei surse de bor în procesul de fabricaţie al îngrăşămintelor complexe NPK, se obţin sortimente noi de îngrăşăminte NPK + B.În aceste îngrăşăminte borul se află legat sub formă de metaborat de amoniu şi metaborat de calciu, a căror solubilitate variază în funcţie de conţinutul de bor din îngrăşământ.

Ca urmare a acestei solubilităţi controlate, cât şi datorită faptului că borul se află sub forma anionului absorbit uşor de plante, se consideră că aceste sortimente noi de îngrăşăminte constituie o sursă de bor mai eficientă şi în acelaşi timp mai economică decât sărurile de bor utilizate separat.

Testările efectuate în câmpuri experimentale la sfecla de zahăr prin administrarea a 500 kg/ha NPK + 0,3 % B au dus la obţinerea unui spor de zahăr de 1500 - 300 kg/ha.

Bibliografie

1. IOVI, A., Îngrăşăminte cu microelemente, Litografia IP Timişoara, 1982
2. DAVIDESCU, D., DAVIDESCU, V. şi LĂCĂTUŞU, R., Microelementele în agricultură, VI, Ed.Academiei Române, 1988
3. MARTONY, L., NIMARĂ, A., IEREMIA, I. şi SIMONESCU, T., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, 1985, p.1
4. IOVI, A., NIMARĂ, A., URDEA, V., PRINCZ, E., MARTONY, L., MATEESCU, C. şi FRÂNCU, N., Rev. Chim. (Bucureşti), 35, 1984, p.39
5. FRIMAN, M., LESKELA, M., şi NIINISTAC, I., Thermal Analysis, 15, 1980, p.567
6. WOLFKOVICI, S.I., MUSTAFA, H., SENAVI, A., KUBASOVA, L.V. şi ZUKAVLEVA, Zh. prikladnoi himii, nr. 10, 1972, p.2137
7. *** Brevet URSS, nr. 706416, 1979
8. VAN WAZER, J.R., Phosphorus and its compounds, 1, Interscience Publishers Ltd. Londra, 1958, p.551

Intrat în redacţie: 17 VI 1991

ŞTEFAN UNGUREANU
SILVIA CURTEANU

Analiza de sensibilitate a sistemelor dinamice

II.Metoda funcţiei Green. Comparaţie cu metoda directă

C.Z.: 541. 124

While the first part of this paper reviews the sensitivity functions and their applications, the second part presents two methods for sensitivity coefficient determination. By the use of the heat exchanger, the parametric sensitivities and deviations of the state from nominal trajectory, produced by parametric changes, are computed by the direct method and the Green's function method.

Modelarea matematică a devenit un instrument important în studiul comportării unor sisteme complexe. Cele mai multe modele specifice sistemelor chimico-inginereşti sunt seturi de ecuaţii diferenţiale neliniare.

Analiza de sensibilitate aplicată modelului studiază modul în care variabilele considerate dependente sunt influenţate de modificări ale variabilelor independente. Dacă modelul studiat are un număr mic de parametri şi ecuaţii, analiza de sensibilitate se poate face direct prin integrări repetate ale modelului pentru fiecare valoare a parametrilor. Totuşi, dacă numărul parametrilor devine mai mare, acest mod de abordare devine greu de aplicat.

O metodă foarte cunoscută şi des folosită este metoda directă (Direct Digital Method - DDM) care rezolvă setul de ecuaţii diferenţiale de sensibilitate împreună cu ecuaţiile modelului. Şi această metodă este greu de aplicat dacă numărul parametrilor, ce intervin în model , este mare.

Metoda funcţiei Green (Green Function Method - GFM) a analizei de sensibilitate foloseşte aceleaşi ecuaţii diferenţiale ca DDM. Ea reduce însă numărul ecuaţiilor diferenţiale ce trebuie rezolvate şi le înlocuieşte cu un set de integrale definite, a căror evaluare este mai simplă decât soluţionarea de ecuaţii diferenţiale [1].

Metoda directă (DDM)

Se consideră ecuaţia *n*- vectorială de ordinul întâi, ce reprezintă modelul matematic al unui sistem dinamic :

$$\dot{\bar{x}} = \bar{f}(\bar{x}, \bar{p}, \tau) \qquad (1)$$

cu condiţia iniţială : $\bar{x}(\tau_0) = \bar{x}_0$, în care $\bar{x}$ este vectorul de stare cu *n* componente, $\bar{p}$, vectorul parametrilor cu *m* componente, $\bar{f}$ este o funcţie neliniară, τ este variabila independentă, timpul, iar cu $\dot{x}$ s-a notăt vectorul $d\bar{x}/d\tau$.

Ecuaţia ieşirii va fi de forma :

$$\bar{y}(\tau) = \bar{g}(\bar{x}, \bar{p}, \tau) \qquad (2)$$

cu $\bar{y}(\tau)$ vectorul de ieşire cu r componente, iar $\bar{g}$ un vector ale cărui componente sunt funcţii continue univoce.

Nota I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti)., **43**, nr.9, 1992, p. 571

Dr. ing. ŞTEFAN UNGUREANU şi ing. SILVIA CURTEANU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială

Se consideră cazul mai simplu - dar cel mai des întâlnit - al unui sistem continuu, neliniar, cu parametrii constanţi în timp, cu $m>n$, a cărui comportare este descrisă de ecuaţiile(1) şi (2).

Soluţia ecuaţiei (1) este de forma:

$$\bar{x} = \bar{x}(x_0, p, \tau) \tag{3}$$

şi reprezintă traiectoria nominală a stării sistemului dinamic.

Derivând ecuaţia (1) în raport cu mărimile de stare se obţine ecuaţia sensibilităţilor stării în raport cu starea iniţială [2]

$$\underset{x_0}{\overset{=}{S^x}}(\tau, \tau_0) = \overset{=}{f_x}(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)\, \underset{x_0}{\overset{=}{S^x}}(\tau, \tau_0) \tag{4}$$

cu condiţia iniţială $\underset{x_0}{\overset{=}{S^x}}(\tau_0, \tau_0) = \overset{=}{1}$.

Ecuaţia de sensibilitate a ieşirii în raport cu starea iniţială are forma:

$$\underset{x_0}{\overset{=}{S^y}}(\tau, \tau_0) = \overset{=}{g_x}(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)\, \underset{x_0}{\overset{=}{S^x}}(\tau, \tau_0) \tag{5}$$

In ecuaţiile (4) şi (5) s-au folosit notaţiile:

$\underset{x_0}{\overset{=}{S^x}}$ - pentru matricea de sensibilitate a stării în raport cu starea iniţială;

$\underset{x_0}{\overset{=}{S^y}}$ - matricea de sensibilitate a ieşirii în raport cu starea iniţială;

$\overset{=}{f_x}$, $\overset{=}{g_x}$ reprezintă matrice jacobiene ale vectorilor de funcţii $\bar{f}$ şi, respectiv, $\bar{g}$, în raport cu vectorul variabilelor de stare, $\bar{x}$:

$$\overset{=}{f_x} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \qquad \overset{=}{g_x} = \begin{bmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial x_1} & \frac{\partial g_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial g_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial g_2}{\partial x_1} & \frac{\partial g_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial g_2}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial g_r}{\partial x_1} & \frac{\partial g_r}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial g_r}{\partial x_n} \end{bmatrix}$$

Derivând ecuaţia(1) în raport cu parametrii se obţine ecuaţia sensibilităţii parametrice a stării:

$$\underset{p}{\overset{=}{S^x}}(\tau) = \overset{=}{f_x}(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)\, \underset{p}{\overset{=}{S^x}}(\tau) + \overset{=}{f_p} \tag{6}$$

cu condiţia iniţială $\underset{p}{\overset{=}{S^x}}(\tau_0) = \overset{=}{0}$.

Considerând relaţia (2) de calcul a ieşirii, ecuaţia sensibilităţii parametrice a ieşirii capătă forma evidentă:

$$\underset{=}{S^y}_p(\tau) = \underset{=}{g_x}(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)\ \underset{=}{S^x}_p(\tau) \qquad (7)$$

In ecuaţiile (6) şi (7) :

$\underset{=}{S^x}_p$ reprezintă matricea de sensibilitate a stării în raport cu parametrii;

$\underset{=}{S^y}_p$ - matricea de sensibiltate a ieşirii în raport cu parametrii;

$\underset{=}{f}_p$ - matricea jacobiană a funcţiei vectoriale $\bar{f}$ în raport cu componentele vectorului $\bar{p}$:

$$\underset{=}{f}_p = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial p_1} & \frac{\partial f_1}{\partial p_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial p_m} \\ \frac{\partial f_2}{\partial p_1} & \frac{\partial f_2}{\partial p_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial p_m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial p_1} & \frac{\partial f_n}{\partial p_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial p_m} \end{bmatrix}$$

Pentru a obţine sensibilităţile parametrice, DDM rezolvă simultan ecuaţiile de sensibilitate cu ecuaţia modelului, adică un sistem de ecuaţii diferenţiale constituit din n ecuaţii direfenţiale pentru model, (n x n) ecuaţii pentru sensibilităţile stării în raport cu starea iniţială şi (n x m) ecuaţii pentru sensibilităţile parametrice (total $n + n^2 + n$ x m ecuaţii diferenţiale). Deoarece m este de multe ori mare ($m>n$) metoda este relativ dificilă.

Aceste matrice de sensibilitate se utilizează la calcularea abaterii traiectoriei stării de la valoarea nominală atunci când, la un moment dat, intervine o perturbaţie [2]. De exemplu:

$$\underset{=}{\Delta_{x0}}\,\bar{x}(\tau) \approx \underset{=}{S^x_{x0}}\,\overline{\Delta x_0} \qquad (8)$$

$$\underset{=}{\Delta_p}\bar{x}(\tau) \approx \underset{=}{S^x_p}\,\overline{\Delta p} \qquad (9)$$

$\underset{=}{\Delta_{x0}}\bar{x}$ reprezintă abaterea traiectoriei stării determinată de modificarea stării iniţiale, $\overline{\Delta x_0}$;

$\underset{=}{\Delta_p}\bar{x}$ - abaterea traiectoriei stării determinată de schimbarea la momentul iniţial, numai a parametrilor cu $\overline{\Delta_p}$.

Metoda funcţiei Green

Matricea funcţiei Green, $K(\tau, \tau_0)$ este matricea de tranziţie a sistemului de ecuaţii diferenţiale:

$$\begin{cases} \overline{\Delta x} = \underset{=}{f_x}(\tau)\,\overline{\Delta x}(\tau) \\ \overline{\Delta x}(\tau_0) = \overline{\Delta x}_0 \end{cases} \qquad (10)$$

şi se calculează ca soluţie a sistemului de ecuaţii diferenţiale liniare omogene:

$$\begin{cases} K(\tau,\tau_0) - \underset{=}{f_x}(\tau)\,K(\tau,\tau_0) = 0 \\ K(\tau_0,\tau_0) = 1 \qquad \forall\,\tau_0 \end{cases} \qquad (11)$$

In acelaşi timp, K(τ, τ_0) coincide cu soluţia sistemului de ecuaţii:

$$\begin{cases} \dot{\overline{\overline{S^x}}}_{x0}(\tau,\tau_0) = \overline{\overline{f_x}}(\tau)\,\overline{\overline{S^x}}_{x0}(\tau,\tau_0) \\ \overline{\overline{S^x}}_{x0}(\tau,\tau_0) = \overline{\overline{1}} \end{cases} \tag{12}$$

Deci, formal, matricea funcţiei Green are drept elemente sensibilităţile stării în raport cu starea iniţială:

$$K(\tau,\tau_0) \equiv \overline{\overline{S^x}}_{x0}(\tau,\tau_0) = \left[\frac{\partial x_i}{\partial x_j, 0} \right] \qquad i, j = \overline{1,n} \tag{13}$$

Dacă în loc de τ_0 se ia în considerare un timp τ' oarecare, $\tau' \leq \tau$, elementele funcţiei Green

$$K(\tau,\tau') = \left[\frac{\partial x_i(\tau)}{\partial x_j(\tau')} \right] \tag{14}$$

pot fi interpretate ca fiind sensibilităţi ale speciei i la timpul τ în raport cu o perturbaţie a speciei j la timpul τ'. Deoarece ecuaţiile sunt temporale, o soluţie la un timp τ va fi condiţie iniţială pentru soluţia după acest timp.

Funcţia Green permite calculul sensibilităţii la momentul τ în raport cu modificarea parametrilor sau a stării la momentul τ', anterior lui τ.

$$\overline{\overline{S^x}}_p(\tau) = K(\tau,\tau')\,\overline{\overline{S^x}}_p(\tau') + \int_{\tau'}^{\tau} K(\tau,\tau')\,\overline{\overline{f_p}}(\tau')\,d\tau' \tag{15}$$

Evaluarea integralei se face folosind funcţia Green adjunctă K^*, definită ca soluţie a sistemului :

$$\begin{cases} K^*(\tau',\tau) + K^*(\tau',\tau)\,\overline{\overline{f_x}}(\tau') = 0 \\ K^*(\tau',\tau) = 1 \quad , \quad \tau' \leq \tau \end{cases} \tag{16}$$

deoarece este valabilă identitatea:

$$K(\tau,\tau') \equiv K^*(\tau',\tau) \tag{17}$$

Propagarea în timp a matricei funcţiei Green se bazează pe proprietatea de grup:

$$K(\tau_3,\tau_1) = K(\tau_3,\tau_2)\,K(\tau_2,\tau_1) \tag{18}$$

GFM furnizează o abordare numerică convenabilă şi promiţătoare a analizei de sensibilitate. Sensibilităţile calculate prin această metodă sunt practic identice cu cele obţinute prin DDM, dar GFM este mai eficientă din punct de vedere al efortului de calcul. Metoda utilizează aceleaşi ecuaţii diferenţiale ca şi DDM, dar, o parte din acestea sunt înlocuite cu un set de integrale definite. Se rezolvă astfel n ecuaţii diferenţiale pentru modelul matematic(1), (n x n) ecuaţii pentru a obţine funcţia Green (11) şi (n x m) integrale pentru sensibilităţi parametrice (15), în total($n + n^2$) ecuaţii diferenţiale şi (n x m) integrale. Pentru un sistem fizic bine definit se aşteaptă ca integranzii să fie liniari.

Deoarece evaluarea unor integrale definite este de obicei mult mai simplă decât soluţionarea ecuaţiilor diferenţiale, metoda este avantajoasă când numărul parametrilor sistemului este mare. S-a estimat că dacă se calculează numai coeficienţii de sensibilitate liniari, atunci GFM poate fi avantajoasă pentru cazul $m>n$. Totuşi, dacă se calculează atât coeficienţii de sensibilitate liniari, cât şi cei de ordin mai înalt, metoda poate fi competitivă cu alte abordări , chiar când $m<n$.

Coeficienţii de sensibilitate de ordin mai mare pot fi exprimaţi în termenii unor integrale; nu trebuie rezolvate ecuaţii diferenţiale suplimentare şi integranzii sunt cunoscuţi din calculul coeficienţilor de sensibilitate de ordin mai mic.

GFM este mai dificilă decât DDM. Ea este însă preferată când $m > n$ şi când trebuie determinate sensibilităţile unei specii chimice faţă de unii parametri. Prin contrast, DDM este mai convenabilă dacă se determină efectul unui parametru asupra tuturor speciilor chimice.

S-a menţionat că GFM se recomandă dacă numărul parametrilor, ce caracterizează sistemul, este mare. Timpul de calcul pentru determinarea sensibilităţilor parametrice prin GFM este mai mic decât cel necesar aplicării DDM, şi, de asemenea, creşte foarte încet cu creşterea numărului parametrilor.

Avantajul GFM provine, în principal, din metodele numerice aplicate integrării. Integrarea cu regula trapezelor, utilizabilă în situaţia în care integranzii nu variază prea repede, se face uşor şi rapid, pe când ecuaţiile diferenţiale pe care DDM le are de rezolvat în plus sunt dificile, rezultatele putând fi afectate de erori de rotunjire dacă toleranţele sunt prea mari.

Un alt avantaj al GFM se referă la calculul sensibilităţilor în raport cu starea iniţială, acestea fiind, de fapt, elementele matricei funcţiei Green [3,4].

Algoritmul de calcul al acestei metodei poate fi perfecţionat, fie prin optimizarea programării, fie prin îmbunătăţiri aduse tehnicilor de integrare(Metoda Magnus de integrare analitică - AIM) [5,6.]

Aplicaţie

Se consideră schimbătorul de căldură din figura 1. Aburul de condensare, folosit ca agent termic cu temperatura t_a = constant, încălzeşte lichidul din recipient de la temperatura $t_{1,0}$ la $t_{1,f}$.
In timpul procesului termic, la un moment oarecare τ, lichidul tehnologic din recipient are temperatura t_1 [2].
Folosind variabile normalizate cu $t_{1,0}$, temperatura iniţială a lichidului tehnologic drept normă, vom avea:

$$\theta_1 = \frac{t_1}{t_{1,0}}; \qquad \theta_{1,0} = \frac{t_{1,0}}{t_{1,0}}; \qquad \theta_{1,f} = \frac{t_{1,f}}{t_{1,0}}; \qquad \theta_a = \frac{t_a}{t_{1,0}} \tag{19}$$

Bilanţul energetic conduce la următorul model matematic, sub forma ecuaţiei de stare:

$$\dot{\theta}1\,(\tau) = \frac{1}{T}\left[\ \theta_a - \theta_1\,(\tau)\ \right] \tag{20}$$

cu condiţia iniţială: $\theta_1(0) = \theta_{1,0} = 1$

Vectorul de stare are o singură componentă, $\bar{x} = [x_1] = [\theta_1]$.

Constanta de timp, T este dată de relaţia:

$$T = \frac{Mc_p}{kA} \tag{21}$$

M este masa lichidului din recipient, în kg;
c_p - căldura specifică la presiune constantă a lichidului din recipient, J/kg grad;
A - aria suprafeţei de schimb de căldură, m^2;
k - coeficientul global de transfer de căldură, W/m^2 grad;
Vectorul parametrilor conţine: $\bar{p} = [\,k, A, M\,]^T$

Date numerice: $k = 800\ W/m^2$ grad
$M = 1000$ kg
$\theta_a = 132,9^oC$
$A = 4,785\ m^2$
$c_p = 4190$ J/kg grad

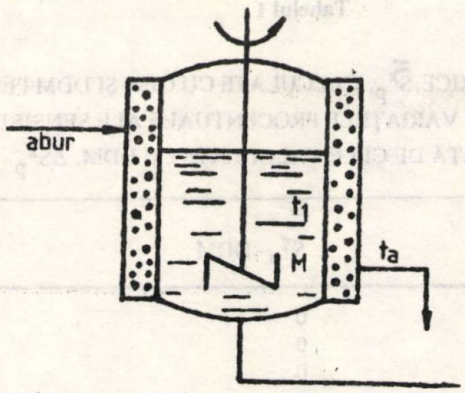


Fig. 1. Schimbător de căldură tip recipient cu manta

In tabelul 1 se dau sensibilităţile parametrice calculate prin DDM şi GFM, pentru valori ale lui $\tau = 0, 1, ..., 9$ şi variaţiile procentuale ale sensibilităţilor calculate cu GFM faţă de cele calculate cu DDM după relaţia:

$$\Delta S^{xi}_{pj} = \frac{|S^{xi}_{pj\,\mathrm{GFM}} - S^{xi}_{pj\,\mathrm{DDM}}|}{S^{xi}_{pj\,\mathrm{GFM}}} \cdot 100\% \qquad (22)$$

Remarcăm concordanţa foarte bună dintre cele două seturi de valori, abaterile procentuale nedepăşind $1,5\ 10^{-3}$ %.

Intervenţia, la un moment dat (să presupunem la $\tau = \tau_0$), a unei modificări a parametrilor cu $\overline{\Delta p}(\tau)$ are ca urmare modificarea stării la toate momentele τ posterioare; traiectoria stării se abate de la traiectoria nominală $\overline{x}(\tau)$ cu $\overline{\Delta x}(\tau)$.

Abaterea stării în timp se determină folosind soluţia modelului matematic, ecuaţia(3), astfel:

$$\overline{\Delta x}(\tau) = \bar{x}(x_0, \bar{p} + \overline{\Delta p}, \tau) - \bar{x}(x_0, \bar{p}, \tau) \qquad (23)$$

sau, printr-o metodă mai simplă ce foloseşte sensibilităţile parametrice, evitându-se integrările repetate ale modelului. In plus, avem posibilitatea să apreciem contribuţia fiecărei perturbaţii la abaterea traiectoriei stării şi , deci, să se cunoască cât de sensibil este modelul matematic la fiecare dintre perturbaţii:

$$\overline{\Delta x}(\tau) = \bar{\bar{S}}^{x}_{p}(\tau)\,\overline{\Delta p} \qquad (24)$$

In tabelul 2 sunt date valori $\overline{\Delta x}(\tau)$ calculate cu relaţiile (23) şi, respectiv, (24) (pentru aceasta din urmă sensibilităţile parametrice fiind calculate cu DDM şi GFM) pentru variaţia $\Delta p_1 = 50$ W/m^2 grad (p_1 = k) . Ultimile două coloane ale aceluiaşi tabel conţin variaţiile procentuale ale abaterilor stării calculate din model faţă de cele calculate cu GFM - $\Delta(\Delta_{p1}\, x)_{\mathrm{GFM}}$ - şi, respectiv, faţă de cele calculate cu DDM - $\Delta(\Delta_{p1}\, x)_{\mathrm{DDM}}$. Rezultatele evidenţiază faptul - aşteptat de altfel - că DDM este mai precisă decât GFM, diferenţele fiind însă nesemnificative.

$$\Delta\,(\Delta p_1\, x)_{\mathrm{GFM}} = \frac{|\Delta p_1\, x_{\mathrm{model}} - \Delta p_1\, x_{\mathrm{GFM}}|}{\Delta p_1\, x_{\mathrm{model}}} \cdot 100\% \qquad (25)$$

$$\Delta\,(\Delta p_1\, x)_{\mathrm{DDM}} = \frac{|\Delta p_1\, x_{\mathrm{model}} - \Delta p_1\, x_{\mathrm{DDM}}|}{\Delta p_1\, x_{\mathrm{model}}} \cdot 100\% \qquad (26)$$

Tabelul 1

SENSIBILITĂŢILE PARAMETRICE, $\overline{\overline{S}}^{x}_{p}$, CALCULATE CU GFM ŞI DDM PENTRU MODELUL SCHIMBĂTORULUI DE CĂLDURĂ ŞI VARIAŢIILE PROCENTUALE ALE SENSIBILITĂŢILOR CALCULATE CU GFM FAŢĂ DE CELE CALCULATE CU DDM, $\Delta\overline{\overline{S}}^{x}_{p}$

τ	$\overline{\overline{S}}^{x}_{p}$ - GFM	$\overline{\overline{S}}^{x}_{p}$ - DDM	$\Delta\overline{\overline{S}}^{x}_{p}$ %
0	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
1	$1,50484\ 10^{-4}$	$1,50485\ 10^{-4}$	$6,64\ 10^{-4}$
	$2,51594\ 10^{-2}$	$2,51594\ 10^{-2}$	0
	$-1,20388\ 10^{-4}$	$-1,20388\ 10^{-2}$	0
2	$3,00694\ 10^{-4}$	$3,00695\ 10^{-4}$	$3,32\ 10^{-4}$
	$5,02728\ 10^{-2}$	$5,02729\ 10^{-2}$	$1,99\ 10^{-4}$
	$-2,40555\ 10^{-4}$	$-2,40556\ 10^{-4}$	$4,16\ 10^{-4}$
3	$4,50630\ 10^{-4}$	$4,50630\ 10^{-4}$	0
	$7,53405\ 10^{-2}$	$7,53405\ 10^{-2}$	0
	$-3,60504\ 10^{-4}$	$-3,60504\ 10^{-4}$	0
4	$6,00292\ 10^{-4}$	$6,00292\ 10^{-4}$	0
	$1,00362\ 10^{-1}$	$1,00362\ 10^{-1}$	0
	$-4,80234\ 10^{-4}$	$-4,80234\ 10^{-4}$	0
5	$7,49681\ 10^{-4}$	$7,49680\ 10^{-4}$	$1,33\ 10^{-4}$
	$1,25399\ 10^{-1}$	$1,25338\ 10^{-1}$	$7,98\ 10^{-4}$
	$-5,99745\ 10^{-4}$	$-5,99744\ 10^{-4}$	$1,67\ 10^{-4}$
6	$8,98789\ 10^{-4}$	8,98796 10-4	$2,22\ 10^{-4}$
	$1,50269\ 10^{-1}$	$1,50296\ 10^{-1}$	0
	$-7,19038\ 10^{-4}$	$-7,19037\ 10^{-4}$	$1,39\ 10^{-4}$
7	$1,04764\ 10^{-3}$	$1,04764\ 10^{-3}$	0
	$1,75155\ 10^{-1}$	$1,75154\ 10^{-1}$	$5,71\ 10^{-4}$
	$-8,38114\ 10^{-4}$	$-8,38110\ 10^{-4}$	$4,77\ 10^{-4}$
8	$1,19621\ 10^{-3}$	$1,19621\ 10^{-3}$	0
	$1,99994\ 10^{-1}$	$1,99993\ 10^{-1}$	$5\ 10^{-4}$
	$-9,56972\ 10^{-4}$	$-9,56966\ 10^{-4}$	$6,27\ 10^{-4}$
9	$1,34452\ 10^{-3}$	$1,34450\ 10^{-3}$	$1,49\ 10^{-3}$
	$2,24789\ 10^{-1}$	$2,24787\ 10^{-1}$	$8,89\ 10^{-4}$
	$-1,07561\ 10^{-3}$	$-1,07560\ 10^{-3}$	$9,29\ 10^{-6}$

Tabelul 2

VALORILE ABATERILOR STĂRII $\Delta\bar{x}(\tau)$, CALCULATE FOLOSIND SOLUŢIA MODELULUI MATEMATIC AL SCHIMBĂTORULUI DE CĂLDURĂ ŞI SENSIBILITĂŢILE PARAMETRICE CALCULATE CU GFM ŞI DDM ŞI VARIAŢIILE PROCENTUALE ALE ABATERILOR STĂRII CALCULATE DIN MODEL FAŢĂ DE CELE CALCULATE CU GFM, $\Delta(\Delta_{p1}x)_{GFM}$ ŞI , RESPECTIV, FAŢĂ DE CELE CALCULATE CU DDM, $\Delta(\Delta_{p1}x)_{DDM}$

τ	Δ_{p1} x-model	Δ_{p1} x-GFM	Δ_{p1} x -DDM	$\Delta(\Delta p_1 x)_{GFM}$	$\Delta(\Delta p_1 x)_{DDM}$
0	0	0	0	0	0
1	$7,53165\ 10^{-3}$	$7,52422\ 10^{-3}$	$7,52424\ 10^{-3}$	0,0987	0,0984
2	$1,50319\ 10^{-2}$	$1,50347\ 10^{-2}$	$1,50347\ 10^{-2}$	0,0019	0,0019
3	$2,25163\ 10^{-2}$	$2,25315\ 10^{-2}$	$2,25315\ 10^{-2}$	0,0675	0,0675
4	$3,00008\ 10^{-2}$	$3,00146\ 10^{-2}$	$3,00146\ 10^{-2}$	0,0460	0,0460
5	$3,74696\ 10^{-2}$	$3,74841\ 10^{-2}$	$3,74840\ 10^{-2}$	0,0387	0 0384
6	$4,49226\ 10^{-2}$	$4,49399\ 10^{-2}$	$4,49398\ 10^{-2}$	0,0385	0,0383
7	$5,23127\ 10^{-2}$	$5,23821\ 10^{-2}$	$5,23819\ 10^{-2}$	0,1327	0,1323
8	$5,97658\ 10^{-2}$	$5,98107\ 10^{-2}$	$5,98104\ 10^{-2}$	0,0751	0,0746
9	$6,71874\ 10^{-2}$	$6,72259\ 10^{-2}$	$6,72252\ 10^{-2}$	0,0573	0,0563
10	$7,45775\ 10^{-2}$	$7,46274\ 10^{-2}$	$7,46265\ 10^{-2}$	0,0669	0,0657

Concluzii

GFM a analizei de sensibilitate foloseşte aceleaşi ecuaţii diferenţiale ca DDM. Ea reduce numărul ecuaţiilor diferenţiale ce trebuie rezolvate şi le înlocuieşte cu un set de integrale definite, a căror evaluare este mai simplă decât soluţionarea de ecuaţii diferenţiale. Dacă se calculează coeficienţii de sensibilitate liniari, metoda este avantajoasă în cazul $m>n$. Totuşi, dacă se calculează şi coeficienţii de ordin mai înalt, metoda devine competitivă cu alte abordări, chiar când $m<n$. Coeficienţii de sensibilitate de ordin mai mare se obţin tot prin rezolvarea unor integrale. Astfel, avantajul GFM este legat de metodele numerice folosite la rezolvarea integralelor. De asemenea, funcţia Green, $K(\tau, \tau o)$ utilizată în această metodă are drept elemente sensibilităţile stării în raport cu starea iniţială.

Bibliografie

1. HWANG, J.T., DOUGHERTY P.E., RABITZ S. şi RABITZ H. , J. Chem. Phys., **69**, nr. 11, 1978
2. UNGUREANU, Ş., Sensibilitatea sistemelor dinamice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988
3. DOUGHERTY, E.P. şi RABITZ, H., Int. J. of Chem. Kinetics, XI, 1979, p. 1237
4. DOUGHERTY, E.P., HWANG, J.T. şi RABITZ H., J. Chem. Phys., **71**, nr. 4, 1979
5. KRAMER, M.A., CALO, J.M., RABITZ, H. şi KEE, R.J. "AIM : The Analytically Integrated Magnus Method for linear and second order sensitivity coefficients", Research Rapport.
6. KRAMER, M.A., şi CALO, L.M., Appl. Math. Modelling, 5, 1981

Intrat în redacţie: 26VIII 1991

GHEORGHIŢA JINESCU
VASILE LAVRIC

Influenţa gradului de amestecare asupra performanţei bioreactorului cu recircularea pneumatică a fazei lichide

C.Z.: 573.6/66.063

The diphase, gas-liquid flow involves, irrespective of the continuous liquid medium rheology, the appearance of a relative speed between the gas bubbles and the liquid phase. The presence of cells dispersed in the biological medium, as well as the relative displacement rate, involves an axial dispersion, influencing the substrate concentration along the reactor. In case of the gas-lift bioreactors, the upward and downward zones presence where, various values axial dispersions appear simultaneously, complicate the analysis of its influence upon the liquid-phase pneumatic recycling bioreactor performance. The mathematical model solving shows the axial dispersion significantly modifies the bioreactor performance, a conclusion demonstrating that a good design or operation of the gas-lift reactor must take into consideration its effect upon the final biomass concentration.

Interesul major manifestat, în ultimii ani, pentru bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide (BRPFL) este justificat de avantajele utilizării sale în biotehnologie, pentru obţinerea de bioproteine sau la epurarea apelor reziduale datorită consumului specific de energie, mai mic decât al altor tipuri de bioreactoare, pentru volume mari de reacţie, precum şi datorită construcţiei relativ simple, fără elemente de mişcare [1-5]. Cunoaşterea circulaţiei şi interacţiunii fazelor din bioreactor, mai ales a celei lichide, sediu procesului biologic de creştere şi dezvoltare a masei celulare, este fundamentală pentru proiectarea optimă a BRPFL, precum şi pentru determinarea influenţei pe care parametrii de operare o au asupra performanţei bioreactorului. Circulaţia complexă a fazei lichide poate descrisă doar cu ajutorul unor modele de curgere, care pot fi modele de dispersie, simple [5], sau modele rezultate prin interconectarea unor zone având o circulaţie bine definită [6].

Într-o lucrare anterioară, a fost prezentat un model format prin conectarea serie-pararel unor zone perfect amestecate şi cu deplasare ideală, fiind discutat comportamentul unui bioreactor în care curgerea fazei fluide ar fi descrisă, satisfăcător, de un astfel de model [6]. Mişcarea relativă a bulelor faţă de faza gazoasă generează, însă, deplasări axiale ale elementelor de fluid, unele faţă de celelalte, generând, astfel dispersia axială. Scopul acestei lucrări este de a stabili dacă, şi în ce măsură, abaterea de la curgerea cu deplasare influenţează performanţa BRPFL.

Modelul matematic

Model de curgere

Ţinând seama de aspectele particulare ale curgerii fazei lichide printr-un BRPFL, descrise în [2,3,6], se consideră că modelul de curgere care ar aproxima cu suficientă acurateţe realitatea fizică este acela prezentat în figura 1, împreună cu principalii parametri geometrici şi hidrodinamici.

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU şi ing. VASILE LAVRIC, Universitatea Politehnică Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

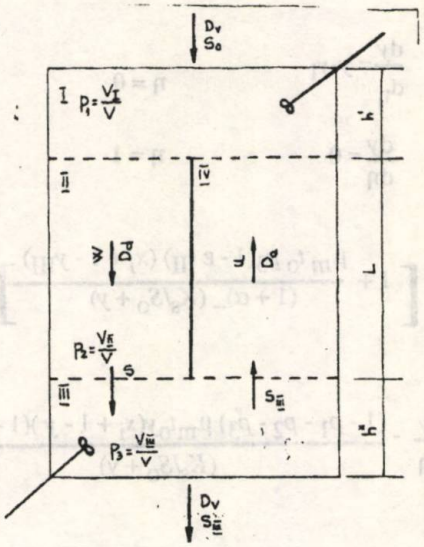


Fig. 1. Modelul de circulaţie pentru un BRPFL

În conformitate cu acest model de curgere, se formulează ipotezele simplificatoare care să permită deducerea modelului matematic:

- concentaţia de oxigen dizolvat nu este limitativă de viteză, microorganismele având, întotdeauna, suficient oxigen în mediul lichid pentru procesele metabolice.
- fracţia de goluri, în fiecare zonă a bioreactorului, este constantă şi egală cu o medie. Acestă ipoteză este valabilă în condiţiile unei circulaţii bine dezvoltate, la viteze superficiale mari ale fazei gazoase. Tinând seama de particularităţile circulaţiei în bioreactor, se poate admite că, în zonele de alimentare, ascendentă şi de degazare, fracţia de goluri este aceeaşi;
- regimul este izoterm;
- microorganismul se poate adapta instantaneu modificărilor mediului biologic;
- condiţiile la limită, pentru zonele cu dispersie axială, pot fi asimilate cu acelea de tip „vas închis" [7].

Modelul matematic

Ecuaţiile modelului matematic se obţin prin scrierea a bilanţului, în regim staţionar, pentru biomasă şi substrat. Trebuie avută în vedere, însă, legătura biunivocă dintre biomasă şi substrat, datorită exprimării consumului de substrat şi producerii de biomasă prin intermediul aceleiaşi mărimi, viteza specifică de creştere a masei celulare, amendată, în cazul substratului, cu randamentul de conversie a acestuia în biomasă, considerat constant. Din acest motiv, vor fi prezentate numai ecuaţiile de bilanţ pentru substrat, cele pentru biomasă obţinându-se din primele pe baza unor transformări simple.

- zona de degazare

$$y_I\left[1+\alpha+\frac{\mu_m p_1 t_0 (1-\varepsilon_I)(x_{i+1}-y_I)}{K_s/S_0+y_I}\right]-\alpha y\Big|_{\eta=1}-1=0 \qquad (1)$$

- zona descendentă

$$Bo_d\frac{d^2y}{d\eta^2}-\frac{dy}{d\eta}-\frac{\mu_m t_0 p_2(1-\varepsilon_d)\,y(x_i+1-y)}{(1+\alpha)(K_s/S_0+y)}=0 \qquad (2)$$

- condiţii limită

$$Bo_d \frac{dy}{d\eta} = y - y_I \qquad \eta = 0 \tag{2a}$$

$$\frac{dy}{d\eta} = 0 \qquad \eta = 1 \tag{2b}$$

- zona de amestecare

$$y\Big|_{\eta=1} = y_{III}\left[1 + \frac{\mu_m t_0 p_3 (1 - \varepsilon_{III})(x_i + 1 - y_{III})}{(1+\alpha)_- (K_s/S_0 + y)}\right] \tag{3}$$

- zona ascendentă

$$Bo_a \frac{d^2y}{d\eta^2} - \frac{dy}{d\eta} - \frac{(1 - p_1 - p_2 - p_3)\mu_m t_0 y (x_i + 1 - y)(1 - \varepsilon_a)}{(K_s/S_0 + y)} = 0 \tag{4}$$

- condiţii la limită

$$Bo_a \frac{dy}{d\eta} = y - y_{III} \qquad \eta = 0 \tag{4a}$$

$$\frac{dy}{d\eta} = 0 \qquad \eta = 1 \tag{4b}$$

În modelul matematic a fost utilizată, pentru adimensionalizare, concentraţia de substrat de la intrarea în bioreactor. Legătura dintre concentraţia adimensională de substrat , y , şi cea de biomasă, x, se face conform relaţiei:

$$x = x_i + 1 - y$$

În modelul matematic (1-4) a fost utilizat, pentru creşterea biomasei şi implicit, pentru consumul de substrat, modelul cinetic Monod [6] împreună cu ipoteza înmulţirii celulelor prin sciziparitate:

$$v_{RX} = \mu X \tag{6}$$

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \tag{7}$$

$$v_{RS} = \frac{v_{RX}}{Y_{xs}} \tag{8}$$

Rezultate şi discuţii

Metode de rezolvare a modelului matematic

Modelul matematic, constând dintr-un sistem de 2 ecuaţii diferenţiale cu condiţii la limită şi ecuaţii neliniare, depinde de două clase de parametri: geometrici şi de operare.

Parametrii geometrici, p_1, p_2 şi p_3 pot fi aproximaţi ţinând seama de elementele constructive ale bioreactorului, practica industrială sugerând că, în cazul BRPFL cu tub interior de recirculare $p_2 = 1 - p_1 - p_3$, în timp ce, pentru BRPFL cu tub exterior de recirculare, $p_2 < p_1 - p_3 << 1 - p_1 - p_2 - p_3$ [6]. Cu toate că dependenţa paremetrilor p_1, p_2 şi p_3 de condiţiile de operare nu poate fi negată, ea a fost neglijată datorită domeniului de îngust în care aceasta se manifestă.

Parametrii de operare sunt fracţiile de goluri asociate fiecărei zone, gradul de recirculare a fazei lichide, α, şi numerele Bodestein asociate zonelor cu dispersie axială (Bo_d şi Bo_a). Valorile particulare

Tabelul 1

p_1	p_2	p_3	α	a	d	$Bo_a \cdot 10^3$	$Bo_d^* \cdot 10^3$
0.1	0.4	0.1	1	o.35	o.o5	0.	0.
0.15	0.15	0.1	5	o.4	o.35	5	1
			25			500	100 300

* Valoarea 300 a fost utilizată pentru BRPFL cu tub interior de recirculare

ale parametrilor de operare depind atât de debitele celor două faze (lichidă şi gazoasă), care circulă prin bioreactor, cât şi de proprietăţile reologice ale mediului biologic, precum şi de geometria particulară fiecărui bioreactor. Valorile utilizate pentru rezolvarea modelului matematic sunt prezentate în tabelul 1.

Modelul matematic a fost rezolvat cu ajutorul colocaţiei ortogonale cu polinoame Légéndre deplasate [8]. Prin substituirea operatorilor diferenţiali cu operatorii matriciali proprii metodei colocaţiei ortogonale, se ajunge la sistemul neliniar:

$$y_I \left[1 + \alpha + \frac{f(d - y_I)}{1 + y_I} \right] - \alpha y \Big|_{\eta = 1} - 1 = 0 \tag{9}$$

$$Bo_d \sum_{i=0}^{N+1} B_{ji} y_i - \sum_{i=0}^{N+1} A_{ji} y_i - \frac{g y_j (d - y_j)}{e + y_j} = 0 \qquad j = 1, N, 1 \tag{10}$$

$$Bo_d \sum_{i=0}^{N+1} A_{0i} y_i = y_0 - y_I \tag{10a}$$

$$\sum_{i=0}^{N+1} A_{N+1,\, i} y_i = 0 \tag{10b}$$

$$y_{III} \left[1 + \frac{m(d - y_{III})}{e + y_{III}} \right] - y \Big|_{\eta = 1} = 0 \tag{11}$$

$$Bo_a \sum_{i=0}^{N+1} B_{ji} y_i - \sum_{i=0}^{N+1} A_{ji} y_i - \frac{h(d - y_i) y_j}{e + y_j} = 0 \qquad j = 1, N, 1 \tag{12}$$

$$Bo_a \sum_{i=0}^{N+1} A_{0,\, i} y_i = y_0 - y_{III} \tag{12a}$$

$$\sum_{i=0}^{N+1} A_{N+1,\, i} y_i = 0 \tag{12b}$$

Sistemul neliniar (9-12) se rezolvă prin utilizarea unei metode de gradient de tip Newton, cu calculul

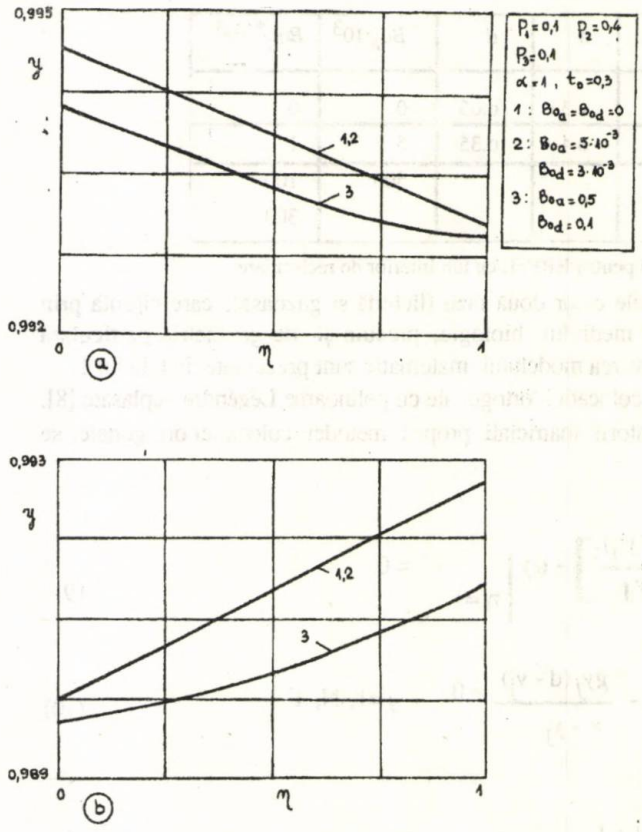


Fig.2. Profilele de concentraţie a substratului pentru o durată de staţionare de 3 h:
a) zona descendentă; b) zona ascendentă

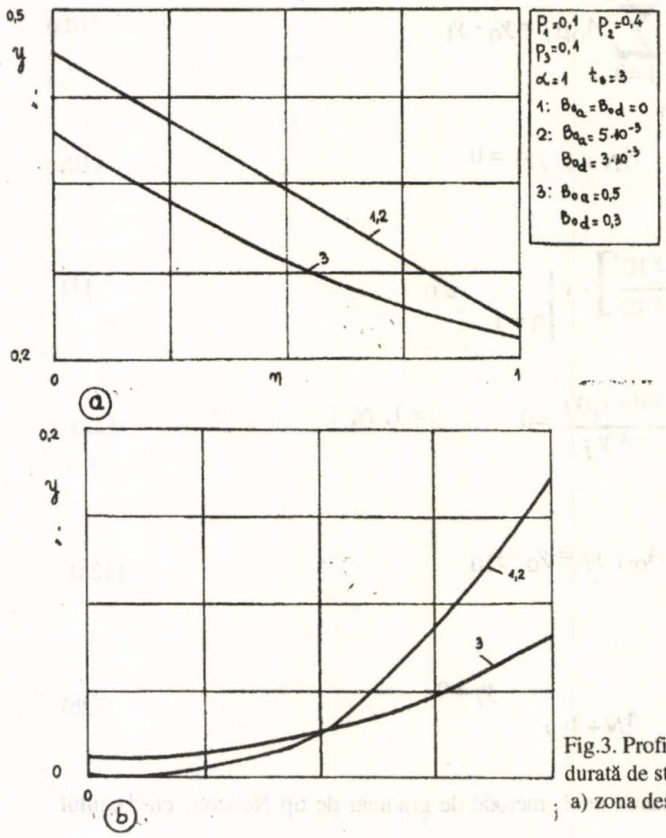


Fig.3. Profilele de concentraţie a substratului pentru o durată de staţionare de 3 h:
a) zona descendentă; b) zona ascendentă

numeric al Jacobianului. Dacă la fiecare iteraţie se calculează corecţiile şi nu noile valori ale necunoscutelor, nu mai este necesară inversarea Jacobianului, consumatoare de timp de calcul.
Convergenţa superioară a metodelor de gradient permite rezolvarea sistemului neliniar în aproximativ 7,8 iteraţii, cu o precizie de 10^{-4}. Metoda iteraţiilor succesive nu este recomandată datorită convergenţei mult reduse şi a senzitivităţii sale faţă de punctul de start.

Influenţa dispersiei axiale asupra performanţei BRPFL poate fi pusă în evidenţă prin compararea profilelor concentraţiei substratului în cele două zone în prezenţa şi în absenţa acesteia. În figurile 2,3 sunt prezentate două situaţii corespunzătoare unor durate de staţionare diferite.

Se observă că, indiferent de durata de staţionare dacă dispersia axială este mică, efectul acestuia este neglijabil, dovadă suprapunerea curbelor 1 şi 2. Dacă dispersia axială este mai pronunţată, profilul concentraţiei substratului în lungul zonelor descendentă şi ascendentă se modifică semnificativ, dovedind că apropierea acestor zone de amestecarea perfectă are un efect benefic asupra transformării substratului în biomasă. Acestă comportare este normală, dacă se ţine seama de caracterul autocatalitic al reacţiilor biologice de producere şi creştere a masei celulare.

Analizând datele prezentate în figurile 2,3 se observă că, pentru durata de staţionare de 0,3 h, substratul se transformă foarte puţin în bioreactor, concentraţia sa fiind, practic, constantă în toată masa de reacţie. Bioreactorul lucrează, de fapt, în apropierea vitezelor de diluţie, "de spălare" a biomasei din reactor. Aceasta nu are suficient timp pentru creştere, ci numai pentru menţinerea la o concentraţie minimă în bioreactor. În cazul duratelor de staţionare mari, de 3 h, diferenţele dintre cele două zone sunt marcante, observându-se că, în zona ascendentă, se ajunge, practic, la consumul total al substratului către capătul acesteia. Apropierea de amestecarea perfectă face ca, spre capătul zonei ascendente concentraţia de substrat să fie mai mare pentru coeficientul de dispersie axială mai mare.

Concluzii

În vederea stabilirii influenţei dispersiei axiale asupra performanţei BRPFL, a fost dedus modelul matematic al acestui bioreactor, pe baza modelului de curgere adoptat şi a ipotezelor simplificatoare rezultate. Rezolvarea modelului matematic rezultat prin metoda colocaţiei ortogonale, a condus la un sistem de ecuaţii neliniare, în punctele de colocaţie, care sunt rădăcinile polinoamelor ortogonale Légéndre, deplasate, în intervalul (0, 1). Profilele de concentraţii obţinute pentru substrat în cele două zone demonstrează că, pe măsură ce durata de staţionare creşte, influenţa dispresiei axiale asupra performanţei bioreactorului este mai pronunţată, comportare care poate fi explicată prin caracterul autocatalitic al reacţiilor biologice. De asemenea, a fost pusă în evidenţă influenţa gradului de recirculare asupra performanţei bioreactorului (nu este figurată în grafice), la grade de recirculare mari (α =25) constatându-se uniformizarea mult mai pronunţată a concentraţiei de substrat în bioreactor.

Notaţii

Bo - numărul Bodestein $\left(=\frac{D_L}{uL}\right)$;

K_S - constanta în modelul cinetic Monod, g/l;

p_i - fracţia volumică ocupată de zona i;

S_0 - concentraţia de substrat, la intrarea în bioreactor, g/l;

t_0 - durata de staţionare, h;

v_R - viteza de reacţie;

X - concentraţia de biomasă, g/l;

x_i - concentraţia adimensională de biomasă la intrarea în reactor;

y - concentraţia adimensională de substrat;

y_{XS} - randamentul de transformare a substratului în biomasă;

α - gradul de recirculare internă a fazei lichide;

μ - viteza specifică de creştere a biomasei, h^{-1};

μ_m - viteza specifică maximă de creştere a biomasei, h^{-1}

Bibliografie

1. MIHAI, R., MUNTEANU, O. şi LAVRIC, V., Ingineria reacţiilor biochimice, Litografia IPB, 1988
2. JINESCU, G. şi LAVRIC, V., Rev. Chim., (Bucureşti), **40**, nr. 1, 1989, p.47
3. JINESCU, G. şi LAVRIC, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 2, 1989, p.130
4. JINESCU, G. şi LAVRIC, V., Rev. Chim. (Bucureşti) **40**, nr. 4, 1989, p. 310
5. VERLAAN, P., Modelarea şi caracterizarea unui bioreactor air-lift, (teză de doctorat), Wageningen, 1987
6. LAVRIC, V şi MUNTEAN, O., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 9, 1987, p.807
7. LAVENSPIEL, O., The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores, Corvallis, 1984
8. FIALAYSON, B.A., The method of weighted reziduals and variational principles, Aacademic Press, New York, 1972

Intrat în redacţie: 20 V 1992

cronică

A XI-A CONFERINŢĂ NAŢIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ

În perioada 24-25 septembrie 1992, oraşul Cluj-Napoca a găzduit lucrările celei de a XI-a Conferinţe Naţionale de Chimie Analitică, organizată de către Societatea de Chimie Analitică din România.

Programul a fost bogat atât în conţinut, cât şi prin numărul mare de lucrări care au captat interesul participanţilor şi i-au determinat să umple sălile universităţii pe parcursul celor două zile.

Conferinţele plenare susţinute au avut ca autori profesori de la universităţi din ţară şi din străinătate - specialişti de prestigiu în domeniul chimiei analitice.

Titlurile şi autorii conferinţelor pot da o imagine asupra paletei largi de preocupări abordate:

- " Chimia Analitică în România", autori prof.dr.doc. G.E. Baiulescu de la Universitatea din Bucureşti şi dr. G.L. Radu cercetător la Institutul de Biologia Dezvoltării din Bucureşti;
- "Probleme industriale rezolvate prin tehnici combinate" susţinută de prof.dr.Janette Graselli de la U niversitatea din Ohio, SUA;
- " Mecanisme de funcţionare a electrozilor ion-selectivi:, prezentată de prof.dr.E.Pungor de la Universitatea Tehnică din Budapesta, Ungaria;
- "Chimia industrială - strategie pentru noi metode", susţinută de prof.dr.Y. Gohshi de la Universitatea din Tokio, Japonia;
- "Inovaţii tehnologice prin interacţii universitate - industrie" autor prof. dr. G. R. Brown de la Universitatea din Cleveland, SUA;
- "Progrese în Chimie Analitică, susţinută de prof.dr. L. Kekedy de la Universitatea din Cluj- Napoca.

Lucrările ştiinţifice ale participanţilor au fost prezentate sub formă de comunicări ştiinţifice sau de postere.

În cadrul secţiei "Metode de separare" au fost prezentate 30 de lucrări, în care metodele cromatografice au ocupat locul principal. Metode aparţinând cromatografiei de lichide de înaltă rezoluţie, cromatografiei de gaze, cromatografiei în strat subţire, cromatografiei de excluziune moleculară şi cromatografiei de schimb ionic, au fost elaborate sau perfecţionate pentru a reazolva separarea unor amestecuri de compuşi anorganici şi organici.

În cadrul secţiei "Metode spectrometrice de analiză" au fost susţinute 43 de lucrări în care s-au prezentat rezultatele obţinute prin folosirea unor metode spectrometrice: de absorbţie şi de emisie atomică şi moleculară, fluorimetrice, RMN, Raman.

În cadrul secţiei "Metode electrometrice de analiză", dintre cele 31 de lucrări, cele mai multe au avut ca obiect, dar şi ca instrument de studiu, electrozii ion-selectivi de diferite tipuri.

Secţia "Metode diverse" a reunit 38 de lucrări din alte domenii ale chimiei analitice, dintre care s-au evidenţiat studiile privind transportul prin membrane, metodele termoanalitice, derivatografice şi de analiză în flux.

În cadrul tuturor secţiilor, conduse de specialişti în domeniu, cadre didactice de la universităţile din Bucureşti, Iaşi, Cluj-Napoca şi Timişoara şi cercetători de la cele mai importante centre de cercetări de profil din ţară, discuţiile au fost numeroase, competente şi la obiect.

Un număr de 61 de lucrări au fost prezentate sub formă de postere, grupate tematic după aceleaşi criterii ca şi comunicările orale.

Atmosfera destinsă şi elevată în care s-au desfăşurat lucrările conferinţei a prilejuit un bogat schimb de idei între participanţi.

LUMINIŢA VLĂDESCU

ION GĂNESCU
LIVIU CHIRIGIU
MIHAELA MUREŞEANU

Determinarea vibramicinei (doxiciclinei) sub formă de săruri complexe de tiocianato-crom(III)

C.Z.: 615.3

Six new vibramicine.H[Cr(NCS)$_4$(amine)$_2$] type complex salts of the vibramicine (doxycycline) have been isolated from hydrochloric acid solutions (amine = NH_3, aromatic and heterocyclic amines). Some new gravimetric, oxydimetric (permanganometric, iodatometric) and spectrometric methods were described for the analytical determination of this antibiotic on the basis of complex salts, insolube in water and solube in acetone. Results were statistically interpreted.

Tetraciclinele conţin patru cicluri condensate liniar şi au o structură similară cu cea a carboxiamidei de naftacen. Având o grupare cromoforă, aceste combinaţii au o culoare galben-aurie. Sunt substanţe cu gust amar, care pot fi cristalizate uşor. Solubilitatea lor creşte cu creşterea *p*H-ului. Sunt solubile în alcooli, în doixan şi insolubile în eter. Proprietăţile chimice ale tetraciclinelor sunt determinate de structura naftenică, precum şi de grupele funcţionale grefate pe această structură. Datorită grupării bazice -$N(CH_3)_2$, precum şi grupărilor -OH fenolice şi enolice, aceşti derivaţi au în general un caracter amfoter.

Din această clasă de combinaţii face parte şi vibramicina (doxiciclina) care poate fi obţinută prin metode în parte biochimice şi în parte chimice clasice. Din punct de vedere chimic poate fi considerată ca fiind 6-deoxi-5-hidroxi-tetraciclină. Produsul din comerţ este sarea acestuia cu acid clorhidric. Formula chimică a vibramicinei este prezentată în figura 1.

În terapeutică vibramicina este utilizată mai ales în cazul infecţiilor acute sau în tratamentul inflamaţiilor persistente.

În scopurile analitice pot fi utilizate proprietăţile acido-bazice ale tetraciclinelor (dozări acidimetrice şi alcalimetrice), precum şi capacitatea complexantă a acestora [1-3].

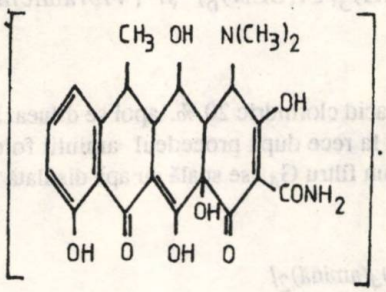


Fig. 1 Formula chimică a vibramicinei

Prof.dr.chim. ION GĂNESCU, chim. LIVIU CHIRIGIU şi chim. MIHAELA MUREŞEANU, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe

Vibramicina formează produşi insolubili în apă cu cationii complecşi, dar mai ales cu anionii (de exemplu cu heteropoliacizi ca acidul fosfowolframic $H_3[PW_{12}O_{40}]$, acidul silicowolframic $H_4[SiW_{12}O_{40}]$, acidul tetrafenilboric $H[B(C_6H_5)_4]$. Aceşti produşi se filtrează uşor şi pot fi folosiţi în scopuri gravimetrice [4-10].

S-a observat că acizii tiocianato-complecşilor: $H_2[Hg(SCN)_4]$, $H_2[Pt(SCN)_6]$, precum şi derivaţii de crom(III): $H_3[Cr(SCN)_6]$, $H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$, (amină = NH_3, amine primare, amine heterociclice) pot fi utilizaţi de asemenea în scopuri analitice.

Sărurile vibramicinei cu $H_3[Cr(SCN)_6]$ şi cu $H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$, sunt substanţe cristaline practic insolubile în apă, care se formează în mediu de acid clorhidric. După uscare produsul filtrat poate fi cântărit direct. Conţinutul mare de SCN^- al produsului permite elaborarea unor metode oxidimetrice (permanganometrice, iodatometrice) foarte sensibile. Aceste săruri complexe sunt uşor solubile în acetonă, dând soluţii de culoare roşie-violetă, respectiv roşie, ceea ce permite şi elaborarea unor metode spectrometrice sensibile de dozare a vibramicinei.

Partea experimentală

Prepararea $K_3[Cr(SCN)_6]$: Soluţia apoasă concentrată conţinând 0,1 moli $KCr(SO_4)_2$ şi 0,6 moli KSCN se încălzeşte pe o baie de apă până devine siropoasă, apoi $K_3[Cr(SCN)_6]$ de culoare violetă, care s-a format, se extrage cu alcool şi se va cristaliza din filtratul precipitatului de K_2SO_4.

Amină·$H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$ se formează în stare de topitură, fără solvent, prin reacţia de substituţie a $K_3[Cr(SCN)_6]$ cu amina corespunzătoare [11-14].

La prepararea sărurilor complexe de vibramicină, precum şi la determinarea analitică a acesteia din urmă s-au folosit soluţii apoase de 3 % ale complecşilor tiocianato-cromici, respectiv soluţii alcoolice diluate (1:1) ale lor.

Săruri complexe noi ale vibramicinei de tipul Vibramicină.$H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$

0,01 - 0,02 moli din derivatul de tetraciclină se tratează cu 4 - 5 ml acid clorhidric 20 %, apoi se completează cu apă până la 50 - 80 ml şi i se adaugă soluţie de 3 % din sarea complexă de tiocianato-crom(III), până când soluţia deasupra precipitatului rămâne roşie.

Se lasă să stea 15 - 20 min după care se filtrează, se spală cu apă şi se usucă la aer.

Conţinutul în crom s-a determinat pe cale gravimetrică, sub formă de Cr_2, obţinut prin calcinarea unor probe de 100-200 mg la 800°C. Sulful s-a determinat tot gravimetric sub formă de $BaSO_4$. Probe de 150-200 mg au fost dezagregate cu un amestec de HNO_3cc. cu câteva picături de brom. H_2SO_4, care a rezultat din reacţie, a fost precipitat cu o soluţie de $BaCl_2$ 10 %.

Determinări gravimetrice sub formă de (Vibramicină.$H)_3[Cr(SCN)_6]$ şi (Vibramicină·$H)[Cr(SCN)_4(amină)_2]$

5 - 25 mg vibramicină se transformă în clorhidrat cu 2- 3 ml acid clorhidric 20 %, apoi se diluează la 25 ml într-un pahar Berzelius de 100 -150 ml şi se precipită la rece după procedeul amintit folosind 5 - 15 ml reactiv. După 15 - 20 min precipitatul se filtrează cu un filtru G_4, se spală cu apă distilată şi se usucă la 105oC timp de 2 h.

Determinarea oxidimetrică sub formă de Vibramicină .$H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$

2 - 15 mg vibramicină se tratează cu HCl în modul descris , se precipită cu amină.$H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$, precipitatul se filtrează pe hârtie de filtru, se spală, iar apoi se fierbe într-un balon Erlenmeyer cu 20 ml

soluţie NaOH 5 %, împreună cu hârtia de filtru. Precipitatul de $Cr(OH)_3$ se solvă cu acid clorhidric şi concentraţia HCl liber se aduce la aproximativ 1,7 N. I se adaugă 5 ml CCl_4 şi 10 picături de soluţie ICl [15,16], apoi se tratează cu o soluţie 0,1 N de $KMnO_4$, de $KBrO_3$ sau de KIO_3 sub permanentă agitare, până la decolorarea stratului de CCl_4.

Determinarea spectrometrică sub formă de Vibramicină.H[Cr(SCN)$_4$(anilină)$_2$]

1 - 12 mg vibramicină se tratează cu HCl în modul descris se precipită cu $NH_4[Cr(SCN)_4(anilină)_2]$. Precipitatul se filtrează cu filtru G_4, se spală cu apă, se dizolvă în câţiva milimetri de acetonă, apoi soluţia violet se pune într-un balon gradat de 25 ml şi se aduce la semn cu acetonă. Extracţia soluţiei se măsoară la 540 nm. Curba de etalonare se construieşte cu ajutorul unor probe de Vibramicină.$H[Cr(NCS)_4(anilină)_2]$ cântărite pe o balanţă analitică.

Măsurătorile spectrometrice s-au efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru SPECOL(Caral Zeiss Jena).

Interpretarea rezultatelor

Sărurile complexe $(Vibramicină.H)_3[Cr(SCN)_6]$ şi cele Vibramicină.$H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$ sunt substanţe unitare care cristalizează uşor. În apă sunt practic insolubile, dar uşor solubile în acetonă, acetilacetonă, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid. Investigaţiile termogravimetrice preliminare au arătat că ele pot fi bine uscate la temperaturi de 110 - 150°C şi astfel se pretează la determinarea gravimetrică a antibioticelor amintite.

Datele caracteristice ale unor produse noi sunt prezentate în tabelul 1.

Rrezultatele măsurătorilor gravimetrice se dau în tabelul 2.

Pentru a verifica precizia metodei s-au făcut şi câteva calcule statistice, folosind câte zece probe paralele identice.

La determinările oxidimetrice sarea complexă de vibramicină.$H[Cr(SCN)_4(amină)_2]$ se dezagregă cu NaOH, iar apoi se titrează în mediu de acid clorhidric (HCl 1,7 N) cu ajutorul unei soluţii oxidante.Rezultatele experimentale pot fi urmărite în tabelul 3.

Această metodă este foarte sensibilă, deoarece 1 mol de SCN^- consumă şase echivalenţi de oxidant:

$$SCN^- - 6e^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 7H^+$$

$$5SCN^- + 6MnO_4^- + 13H^+ = 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O$$

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 4H^+ = 2SO_4^{2-} + 3I^+ + 2HCN + H_2O$$

Metoda este precisă şi rapidă (o determinare se execută în 20 min), şi după cum reiese din datele statistice, nu este afectată de erori sistematice [17].

Determinările spectrometrice au fost efectuate cu un filtru verde, deoarece maximul de absorţie a sării complexe vibramicină.$H[Cr(SCN)_4(anilină)_2]$ este în domeniul vizibil la 535 - 540 nm. Soluţia acetonică a sării complexe respectă legea Lambert-Beer în domeniul de concentraţii 5.10^{-4} - 10^{-2} M şi astfel poate fi utilizată în scopuri analitice, spectrometrice. Ecuaţia dreptei cele mai probabile s-a calculat în felul următor:

$$Y = A_0 + A_1X; \quad E = A_0 + A_1.\text{mg vibramicină}$$

unde A_0 reprezintă ordonata la origine în figura 2, iar A_1 este panta dreptei.

$$A_0 = \frac{\Sigma X^2 \Sigma Y - \Sigma X \Sigma XY}{n\Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}$$

X este concentraţia vibramicinei în probe;
Y = extincţia probelor.

Tabelul 1

NOI SĂRURI COMPLEXE ALE VIBRAMICINEI

Formula	Masa molară calculată	Randament, %	Caracterizare	Analiza, % calculat,		găsit
A·H[Cr(SCN)$_4$(anilină)]	915,9	90	plăci subţiri roşii-violete	Cr	5,67	5,62
				S	14,00	13,89
A·H[Cr(SCN)$_4$(morfolină)$_2$]	904,0	88	prisme neregulate roşii-violete	Cr	5,75	5,68
				S	14,18	14,05
A·H[Cr(SCN)$_4$(p-toluidină)$_2$]	943,9	95	prisme pătratice roşii-violete	Cr	5,51	5,46
				S	13,58	13,24
A·H[Cr(SCN)$_4$(imidazol)$_2$]	865,9	96	table roşii-violete	Cr	6,00	5,88
				S	14,80	14,73
A·H[Cr(SCN)$_4$(NH$_3$)$_2$]	763,8	95	microcristale roşii-violete	Cr	6,80	6,73
				S	16,78	16,51
A·H[Cr(SCN)$_4$(benzilamină)$_2$]	943,8	97	prisme neregulate roşii-violet	Cr	5,51	5,43
				S	13,58	13,39

A = vibramicină (doxiciclină)

Tabelul 2

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A VIBRAMICINEI

Forma de dozare	Factor gravimetric	Nr. determinărilor, n	Vibramicină cântărită, mg	găsită, mg	S deviaţia pătratică medie	t_a	t_b
A·H[Cr(SCN)$_4$(anilină)2]	0,4852	10	9,600	9,5998	$2,5.10^{-2}$	0,152	0,191
A·H[Cr(SCN)$_4$(imidazol)$_3$]	0,5132	10	9,600	9,5969	$4,6.10^{-2}$	0,184	0,482

$t_{n-1,\ \alpha} = 2,26$; $\alpha = 95$ %; t = parametrul Student

Tabelul 3

DETERMINARE OXIDIMETRICĂ A VIBRAMICINEI

Forma de determinare		X mg	S deviaţia pătratică medie	t_a	t_b	$t_{n-1,\alpha}$ $\alpha = 95$ %
A.H[Cr(SCN)$_4$(anilină)$_2$]						
$KMnO_4$	0,1 N	6,404	$1,12\cdot10^{-2}$	0,162	0,053	2,26
KIO_3	0,1 N	9,601	$2,04\cdot10^{-2}$	0,092	0,068	2,26
A.H[Cr(SCN)$_4$(morfolină)$_2$]						
$KMnO_4$	0,1 N	6,402	$1,27\cdot10^{-2}$	0,096	0,008	2,26
KIO_3	0,1 N	9,606	$1,88\cdot10^{-2}$	0,124	0,028	2,26
A.H[Cr(SCN)$_4$(imidazol)$_2$]						
$KMnO_4$	0,1 N	6,409	$1,36\cdot10^{-2}$	0,118	0,388	2,26
KIO_3	0,1 N	9,611	$2,40\cdot10^{-2}$	0,223	0,527	2,26

1,00 ml de $KMnO_4$ (KIO)3 0,1 N este echivalent cu 1,85 vibramicină. Nr. determinărilor = 10

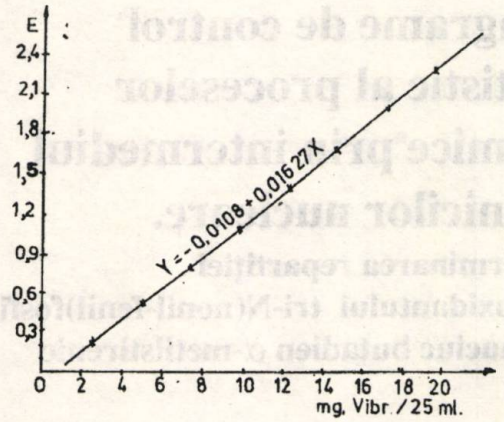


Fig. 2 Verificarea legii Lambert-Beer pentru combinația Vibramicin.H[Cr(SCN)$_4$(anilină)$_2$] în soluție de acetonă

Cuva: 1 cm

$Y = -0,0108 + 0,01627 \cdot X$

$E = -0,0108 + 0,01627 \cdot$ mg vibramicină

Bibliografie

1. SUPRU, N.P., Farmats Zhur., **21**, 1966, p.31
2. SIDERI, C. şi OSOL, A., J.Amer. Pharm. Ass., **47**, 1958, p.518
3. YOKOHAMA, F. şi CHATEN, R.G., J. Amer. Pharm. Ass., **47**, 1958, p.548
4. CONOVER, I.H., J. Chem. Soc. 1956, p.48
5. DOLUISIE, J.T. şi MARTIN, A.N., J.Med.Chem. **6**, 1963, p.16
6. BAKER, W.A. şi BROWN, P.M., J.Amer. Chem. Soc., **88**, 1968, p.1314
7. GANS, H. şi HIGUCHI, T., J.Amer.Pharm.Ass., **46**, 1957, p.458
8. ISHIDATE, M. şi SAKAGUCHI, T., Pharm.Bull.Japan, **3**, 1956, p.147
9. AMER, M.M., AHMED, A.A.S. şi TOVOKKOL, M.S., Fac.Pharm.Cairo, **8**, 1969, p.61
10. MORAIT, G. şi ELIOPOULOS, E., Farmacia, Bucureşti, **33**, 1985, p.203
11. GĂNESCU, I. şi VÁRHELYI, Cs., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, 1967, p.103
12. VÁRHELYI, Cs. şi GĂNESCU, I., Monatsh. Chem., **98**, 1967, p.473
13. GĂNESCU, I., VÁRHELYI, Cs., ZSAKO, J. şi PREDA, M., Rev.Roumaine Chim., **35**, 1990 , p.767
14. ZSAKO, J., VARHELYI, Cs., GĂNESCU, I. şi MARE, M., Rev.Roumaine Chim., **37**, 1992, p.187
15. GĂNESCU, I. şi VÁRHELYI, Cs., Archiv Pharm., **309**, 1976, 887, **318**, 1985, p.30
16. GĂNESCU, I. şi VÁRHELYI, Cs., Zbl.Pharm., **113**, 1974, p.997; **115**; 1976, p.**515**, **119**, 1980, p.1155
17. JOUDEN, W., Statistical Methods for Chemists. 2-nd Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1955

Intrat în redacție: 9 III 1993

MARIANA STOICA
MIRCEA POPESCU

Diagrame de control statistic al proceselor chimice prin intermediul tehnicilor nucleare.

Determinarea repartiţiei antioxidantului tri-N(nonil-fenil)fosfit în cauciuc butadien α-metilstirenic

C.Z. : 541.2

A nuclear technique for the statistic control of the process to incorporate the tri-N(nonyl-phenyl) phosphite antioxidant in the butadiene α-methylstyrene rubber, during its manufacture, was developed. Based on this technique and making an $\overline{X}$ and R type statistic control diagram, the application of 3 antioxidant dosing procedures are tested. The statistic control diagrams rendered evident some systematic factors influencing the process in all 3 studied cases.

Urmărirea continuă a variabilităţii conţinutului antioxidantului tri-N(nonil-fenil) fosfit în cauciuc butadien α-metilstirenic, în cursul procesului de fabricaţie, este foarte dificilă datorită faptului că metodele de analiză fizico-chimice uzuale, bazate pe dozarea grupărilor fosfit, sunt laborioase şi de durată. Este practic imposibil ca în perioade scurte de fabricaţie să se execute un număr suficient de mare de analize pentru a se putea stabili dacă procesul de înglobare a antioxidantului se află sub control statistic sau este influenţat de o serie de factori sistematici.

În această lucrare se prezintă o tehnică cu radiotrasori, care dă posibilitatea controlului repartiţiei antioxidantului în cauciuc, prin măsurători directe, simple şi rapide. Această tehnică constă în utilizarea în procesul tehnologic curent a unei preparaţii de antioxidant contaminat omogen cu compusul marcat $C_6H_5\,^{82}Br$($T_{1/2}\,^{82}Br$ = 36 h) şi măsurarea variabilităţii radioactivităţii remanente în cauciuc, după fazele de separare, spălare şi uscare. Pentru stabilirea comportării antioxidantului în calitatea sa de purtător al compusului marcat s-au simulat în laborator operaţiile de separare a cauciucului din latex. În final s-a regăsit proporţia iniţială de purtător - compus marcat.

Prin intermediul acestei tehnici s-a testat efectivitatea, la scară industrială, a trei procedee de dozare a antioxidantului în latex şi anume :

A) Dozare sub formă de emulsie omogenizată în latex, înaintea operaţiei de separare;

B) Dozare sub formă de emulsie, în cascadă;

C) Dozare sub formă neemulsionată, în cascadă.

Studiul comparativ al variabilităţii conţinutului de antioxidant s-a efectuat pe baza diagramelor de control statistic [1]. Acestea sunt reprezentări grafice ale unui factor de calitate a produsului testat(în cazul studiat s-a considerat ca factor de calitate conţinutul de antioxidant) într-o asemenea modalitate încât variabilitatea tuturor valorilor determinate ale acestui factor este comparată cu cea a unor grupuri mici, care au o anumită

Chim. MARIANA STOICA, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică.
Chim. MIRCEA POPESCU, ICECHIM - Bucureşti

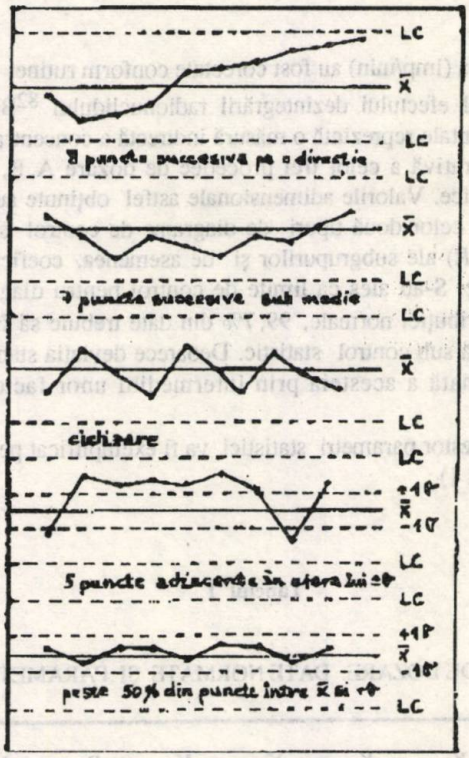


Fig.1. Diagrame de control anormale

semnificaţie pentru produs, numite grupuri raţionale [2]. Există mai multe tipuri de diagrame de control: pentru urmărirea valorilor individuale caracteristicilor de calitate; pentru urmărirea mediei aritmetice, pentru urmărirea amplitudinii, pentru urmărirea valorilor limită etc., prin interpretarea cărora se poate analiza menţinerea procesului sub control statistic [3].

Câteva exemple de diagrame de tip $\overline{X}$, care indică ieşirea procesului de sub control statistic, sunt redate în figura 1 [4].

În acest studiu, s-a considerat că pentru caracterizarea repartiţiei antioxidantului în cauciuc, la nivel de balot, sunt indicate diagramele pentru urmărirea mediei, de tip $\overline{X}$ şi cele pentru urmărirea amplitudinii, de tip R.

Partea experimentală

S-a urmărit procesul de fabricare a cauciucului din latex pe flux, de la faza de dozare a antioxidantului până la faza de balotare a cauciucului.

Pentru a obţine datele necesare întocmirii diagramelor de control [5] s-a aplicat o anumită strategie experimentală. Pentru fiecare experiment controlul procesului a durat 6 h, timp în care au fost prelevate 25 de probe de cauciuc uscat, de aproximativ 200 g, la interval de 10 min. Din fiecare probă "mare" au fost extrase aleator 4 probe de câte 1 g, pe care s-au efectuat măsurători gamma prin intermediul unei sonde scintilatoare VA-S 968, cuplată la un numărător tip 20 026 RFT.

Activitatea radiotrasorului, necesară pentru contaminarea unei şarje curente de antioxidant, a fost calculată ţinând seama de perioada de înjumătăţire a ^{82}Br şi de diluţia acestuia în sistemul studiat, astfel încât, în final, măsurătorile de radiaţii gamma pe probe de 1 g, într-o geometrie adecvată, să se poată efectua cu o precizie satisfăcătoare (±3%), prin intermediul lanţului de radiometrare utilizat, iar radioactivitatea reziduală să nu provoace probleme de radioprotecţie. S-a considerat că cele 25 de probe "mari" sunt reprezentative pentru întreaga producţie de cauciuc realizată în 6 h şi de asemenea, că fiecare probă a aparţinut, înainte de extragere, unui singur balot. Prin urmare, un balot reprezintă un subgrup raţional pe care s-au operat 4 măsurători, în total, pe cele 25 de subgrupuri raţionale, 100 de măsurători.

Rezultate şi discuţii

Măsurătorile de radiaţii gamma (imp/min) au fost corectate conform rutinei radiometrice, prin eliminarea fondului natural de radiaţii şi al efectului dezintegrării radionuclidului ^{82}Br.

Deoarece aceste date experimentale reprezintă o măsură indirectă a concentraţiei de purtător(antioxidant), pentru a facilita analiza comparativă a celor trei procedee de dozare A, B, şi C, s-a recurs la metoda normării faţă de mediile aritmetice. Valorile adimensionale astfel obţinute au fost organizate pe grupuri şi subgrupuri, în scopul întocmirii celor două tipuri de diagrame de control statistic. S-au calculat mediile aritmetice($\overline{X}$) şi amplitudinile (R) ale subgrupurilor şi de asemenea, coeficienţii de variaţie (CV) pentru cele trei seturi de 100 de date. S-au ales ca limite de control pentru diagrame, valorile $\overline{X} \pm 3\tau$ şi, în consecinţă, conform teoriei distribuţiei normale, 99,7% din date trebuie să fie cuprinse între aceste limite pentru ca procesul să se găsească sub control statistic. Deoarece deviaţia standard pentru populaţie nu este cunoscută, s-a obţinut o estimată a acesteia prin intermediul unor factori tabelaţi, care depind de dimensiunea subgrupului (4).

Modul de calcul al tuturor acestor parametri statistici va fi exemplificat pe setul de date obţinut în cazul procedeului de dozare A (tabelul 1) :

Tabelul 1

PROCEDEUL A DE DOZARE. DATE NORMATE ŞI PARAMETRI STATISTICI

k	X_1	X_2	X_3	X_4	$\overline{X}$	R	X	$\overline{R}$
1	0,80	0,70	0,87	1,12	0,87	0,42		
2	0,91	1,33	0,30	0,88	1,00	0,45		
3	0,74	0,83	0,88	1,01	0,87	0,27		
4	0,87	1,01	0,79	0,58	0,81	0,43		
5	0,70	1,19	0,88	0,82	0,90	0,49		
							0,89	0,41
6	1,03	1,05	1,40	1,02	1,13	0,38		
7	1,07	0,99	0,85	1,42	1,08	0,57		
8	1,22	1,27	1,12	1,13	1,18	1,14		
9	1,38	1,43	1,21	1,25	1,12	0,22		
10	1,04	1,22	1,23	1,22	1,18	0,19		
							1,03	0,36
11	1,18	1,43	1,62	1,23	1,37	0,44		
12	1,04	1,09	1,19	1,07	1,09	0,15		
13	0,99	0,85	1,44	1,06	1,07	0,59		
14	0,43	1,10	0,75	0,71	0,74	0,40		
15	0,98	1,05	0,73	0,70	0,86	0,35		
							1,03	0,37
16	0,82	0,62	0,75	0,71	0,72	0,20		
17	1,16	1,13	0,40	0,95	0,91	0,76		
18	0,97	1,12	1,08	1,08	1,06	0,40		
19	0,72	0,97	1,05	1,15	0,97	0,43		
20	1,22	1,07	1,19	0,69	1,04	0,53		
							1,01	0,39
21	0,81	1,08	1,17	1,17	1,06	0,36		
22	1,02	1,09	0,88	0,90	0,97	0,21		
23	1,03	1,13	0,91	0,75	0,95	0,38		
24	0,55	0,84	0,79	0,95	0,78	0,40		
25	1,00	1,21	0,59	1,05	0,96	0,62		
							0,99	0,39

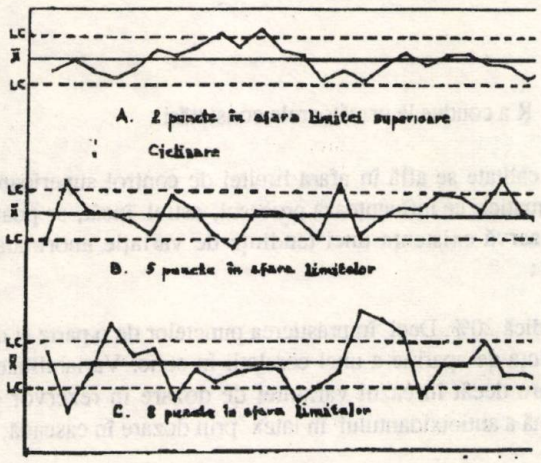


Fig.2.Diagrama de control generală de tip X

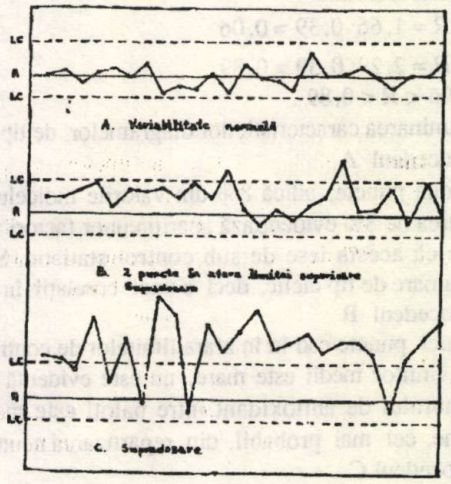


Fig.3. Diagrama de control generală de tip R

Etapa 1. Se calculează media subgrupurilor :

$\overline{X} = \Sigma X/n$

Pentru subgrupul 1, $\overline{X}$ =(0,80+0,70+0,87+1,12)/4=0,87

Etapa 2. Se calculează amplitudinea subgrupurilor :

$R = X_{max} - X_{min}$

Pentru subgrupul 1, R =1,12-0,70=0,42

Etapa 3. Se calculează media celor 5 subgrupuri

$\overline{\overline{X}} = \Sigma/5 = 4,45/5=0,89$

Etapa 4. Se calculează amplitudinea medie a celor 5 subgrupuri

$\overline{R} = \Sigma R/5 = 0,41$

Etapa 5. Se calculează limitele de control

Pentru medie utilizând valoarea A_2^* din tabele [3]

$LC = \overline{X} \pm A_2^* \overline{R} = 0.89 \pm (0,95 \cdot 0,41)$

$0,50 < LC < 1,28$

Pentru amplitudine utilizând valorile D_3^* şi D_4^* din tabele

$LC = D_3^* R$ şi $D_4^* R$

$D_3^* R = 0,16 \cdot 0.41 = 0,06$

$D_4^* R = 3,79 \cdot 0,41 = 1,14$

Etapa 6. Se reprezintă punctele ca în figura 2A şi 3A.

Etapa 7. Se repetă treptele de calcul 1-6 pentru fiecare 5 subgrupuri până se colectează 25.

Ţinând seama de natura statistică a radiaţiilor şi de precizia măsurătorilor, s-au calculat coeficienţii de variaţie a conţinutului de antioxidant pentru fiecare set de măsurători obţinându-se următoarele valori : 0,13 (A) ; 0,25 (B) şi 0,49 (C), care demonstrează că repartiţia a fost mai bună în cazul utilizării procedeului de dozare A.

Pe baza teoriilor statistice, se poate considera că cele 3 seturi de date reprezintă 3 selecţii din aceeaşi populaţie şi prin urmare, au aceeaşi limită de control. Având în vedere scopul studiului, s-au impus ca limite de control ale întregii populaţii, limitele de control ale celei mai bune distribuţii (procedeul A). Pe baza acestor limite s-au alcătuit diagrame generale de tip $\overline{X}$ şi R (fig. 2 şi 3)

Pentru medie

$LC = \overline{\overline{X}} \pm A_2^* \overline{R} = 1,00 \pm (0,729 \cdot 0,39)$

$0,72 < LC < 0,89$

Pentru domeniu

$D_3^* \bar{R} = 1,66 \cdot 0,39 = 0,06$

$D_4^* R = 2,29 \cdot 0,39 = 0,89$

$0,06 < \bar{R} < 0,89$

Examinarea caracteristicilor diagramelor de tip $\bar{X}$ şi R a condus la următoarele constatări :

- Procedeul A

Două puncte, adică 8% din valorile indicelui de calitate se află în afara limitei de control superioare. Abaterea de 8% evidenţiază apariţia unor factori sistematici, ce influenţează procesul, astfel încât, se poate spune că acesta iese de sub control statistic. Se observă existenţa unei tendinţe de variaţie anormală, nealeatoare de tip ciclic, deci a unei corelaţii în serie ;

- Procedeul B

Cinci puncte cad în în afara limitelor de control, adică 20%. Deci împrăştierea punctelor de o parte şi de alta a liniilor medii este mare, nu este evidentă tendinţa de apariţie a unei corelaţii în serie. Variabilitatea conţinutului de antioxidant între baloţi este mai mare decât în cazul variantei de dozare în rezervor şi provine, cel mai probabil, din repartizarea neuniformă a antioixidantului în latex prin dozare în cascadă;

- Procedeul C

Opt puncte ies în afara limitelor de control (32%). Suplimentar fluctuaţiilor aleatoare, se observă tendinţa accentuată de ciclizare. Este evidentă în acest caz variabilitatea crescută a conţinutului de antioxidant atât în masa baloţilor, cât şi între baloţi şi, de asemenea, supradozarea.

Concluzii

Din interpretarea comparativă a diagramelor de control se poate desprinde concluzia că procedeul de dozare este determinant pentru repartiţia antioxidantului tri-N(nonil-fenil) fosfit în cauciuc butadien α-metilstirenic. În toate cele trei cazuri studiate, procesul de înglobare a antioxidantului este supus unor influenţe sistematice cum ar fi nerespectarea timpilor tehnologici şi a reţetei la faza de preparare a antioxidantului, calitatea necorespunzătoare a materiei prime etc.

Tehnica trasorilor radioactivi s-a dovedit eficientă în determinarea repartiţiei antioxidantului în cauciuc, în timpul procesului în fabricaţie. Limitele acestei metode sunt legate numai de compatibilitatea radiotrasorului cu sistemul studiat şi de problemele de radioprotecţie.

Notaţii

Simbol	Definiţie
X	O măsurătoare;
$\bar{X}$	Media unui subgrup de măsurători ($\sum X/n$) ;
X	Media generală ($\sum X/K.n = \sum \bar{X}/K$);
n	Numărul de măsurători dintr-un singur subgrup;
K	Numărul de subgrupuri;
R	Amplitudinea unui subgrup; diferenţa dintre valoarea cea mai mare şi cea mai mică;
$\bar{R}$	Amplitudinea medie ($\sum R/K$) ;
S	Deviaţia standard a unui set de măsurători $[\sum(X-\bar{X})^2/n]^{1/2}$;
S	Deviaţia standard medie (s/n) ;
CV	Coeficientul de variaţie $CV = s/\bar{X}$.

Bibliografie

1. GLUCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1971
2. VERNIMONT, G., Ind.Eng.Anal., Ed. 18, 1946, p. 587
3. BAUER, E.L., A Statistical Manual for Chemists, Academic Press, 1971
4. MAMZIC, C.L. şi TUCKER, T.W., Hydrocarbon Processing, nov. 1988
5. MANDEL, J., The Statistical Analysis of Experimental Data, Ed.John Wiley, 1964.

Intrat în redacţie : 9 V 1991

Biotehnologie

Fosile biochimice

Agresiunea biosistemelor faţă de mediul ambiant este una din trăsăturile lor înăscute şi fundamentale. Ea constituie expresia disperată a necesităţii de a supravieţui (supravieţuirea sau autoconservarea este una din trăsăturile prin care biosistemele se deosebesc în mod foarte vizibil de sistemele inanimate). Această supravieţuire este însă condiţionată direct de capacitatea biosistemelor de a face faţă presiunii mediului.

Mediul manifestă o tendinţă naturală absolută de a destructura biosistemele, ceea ce pentru acestea constituie un act de agresiune. Fără a face din relaţia sa cu mediul o chestiune de echitate partenerială, orice biosistem nu îşi poate asigura supravieţuirea decât sprijinindu-se pe legile sale specifice (care sunt desigur o adaptare a legilor generale ale universului). În cazul de faţă legea cea mai generală, care poate fi invocată de înţelegerea mecanismului pe care se edifică relaţia biosistem-mediu, este legea analogiei care se reflectă în mod specific în structura biosistemelor sub forma legii specifice a biomimetismului. În mod general legea biomimetismului prevede practicarea de către biosistem a unui proces mimetic, de modelare, a informaţiei alogene. Deci un tratament intern al biosistemului pentru informaţie, cu finalităţi practice dar categoric cu valenţe cognitive foarte pronunţate. În asemenea condiţiuni, reacţiile unui biosistem constituie o serie simetrică în raport cu pătrunderile succesive (agresiunile) ale informaţiilor din mediul exterior. Percepute ca agresiune (şi de foarte multe ori având această valoare finală) informaţiile din mediul exterior determină din partea biosistemului răspunsuri care sunt la rândul lor agresiuni. Desigur chestiuni ca legimitatea, (din partea biosistemului) eficienţă şi echilibru (din partea structurii generale a universului) constituie aspecte mai generale asupra cărora pentru moment nu este necesar să se insiste. Rămâne ca chestiune principală agresivitatea biosistemelor ca trăsătură înnăscută şi dominantă în raport cu mediul ambiant. Explicabilă, (aşa cum s-a putut vedea în cele de mai sus) agresivitatea mediului determină desigur, unele schimbări materiale (şi nu numai) în mediul ambiant. In acest fel este afectată starea de inerţie a mediului căruia îi sunt impuse unele schimbări pe care în absenţa biosistemului le-ar fi respins (ca necaracteristice). Cum totuşi mediul se schimbă, este de fapt mai corect să se afirme că biosistemele determină o altă viteză şi un alt sens al acestor schimbări. Fiind contrare tendinţelor sale "naturale", mediul tinde să respingă aceste schimbări şi din acest motiv în natură se observă existenţa unor limite între care mediul nu se modifică fundamental, ca urmare a existenţei biosistemelor.Până la un anumit nivel de dezvoltare al biosistemelor (ca ansamblu al lor) fizionomia mediului ambiant nu manifestă schimbări notabile (biosistemele nu sunt suficient de puternice pentru a determina asemenea efecte). Totuşi în unele situaţii sistemele vii reuşesc să determine schimbări care chiar dacă sunt superficiale (la modul fizic) devin foarte vizibile şi au multă greutate.

Acesta este cazul biosferei terestre. Un asemenea efect este excepţional de greu de realizat şi acest fapt explică suficient de bine excepţionala raritate a biosistemelor în univers. Edificarea acestei biosfere se realizează pe calea evoluţiei şi aceasta are o marcantă componentă integratoare. Elementul cel mai mobil este în momentul de faţă (şi totodată cel mai puternic) omul, adică societatea umană. Activităţile umane au devenit un adevărat vârf de lance al agresivităţii împotriva mediului ambiant. Ceea ce este însă grav este faptul că unele domenii cum ar fi chimia, agricultura etc. au consecinţe îndreptate nu împotriva mediului inanimal ci chiar împotriva biosferei. Cu alte cuvinte este un caz tipic de autoagresiune. Autoagresiunea este totuşi un fenomen natural dar cu consecinţe în general minore. În cazul de faţă ele sunt deosebit de ample şi reclamă nu numai măsuri practice urgente şi eficiente dar totodată şi o restructurare profundă a concepţiilor noastre asupra relaţiilor om-biosferă. O primă soluţie a părut să fie (şi într-o mare măsură şi este) recurgerea tot mai accentuată la folosirea biotehnologiilor caracterizate printr-o mult mai redusă agresivitate. Această conduită este pragmatică şi a dovedit o anumită eficienţă de a cărei epuizare însă ne apropiem. Înlocuirea tehnologiilor chimice şi agrochimice prin biotehnologii reprezintă înlocuirea reactorului chimic prin reactorul viu al unui anumit biosistem. Acest fapt atenuează violenţa dezechilibrului provocat de prezenţa masivă şi circulaţia diluviană a compuşilor chimici reziduali. Folosirea biosistemelor implică însă şi pericolul conducerii inadecvate a acestor procese. Poluarea chimică este o problemă dureroasă, poluarea biologică însă este cu mult mai devastatoare căci ea loveşte biosfera în punctele ei cele mai sensibile, prin intermediul tocmai al legilor proprii, astfel încât salvarea devine o adevărată imposibilitate.

Iată deci că tocmai de la practică (practicarea biotehnologiilor) suntem sever împinşi spre teorie (teoria funcţionării biosistemelor). Sinteza diferitelor substanţe pe calea practicării anumitor biotehnologii obligă la cunoaşterea punctelor în care se poate interveni pe parcursul respectivelor căi metabolice precum şi la cunoaşterea formelor pe care acele căi metabolice sunt capabile să accepte sau nu să le realizeze. În acest sens se poate afirma de exemplu că o cale metabolică va accepta cu mai multă uşurinţă sinteza (sau degradarea) unui compus pe care a mai practicat-o în decursul evoluţiei sale, decât pe a unui

compus şi necaracteristic. Cu alte cuvinte biosistemele pot face apel la memoria lor evolutivă şi din această perspectivă explorarea momentelor de început ale metabolismelor este deosebit de promiţătoare. Cu alte cuvinte interesul practic al studierii fosilelor biochimice este deosebit de mare. Desigur tot atât de important este să înţelegem şi zona evolutivă în care poate progresa un anumit proces metabolic pentru a nu-i propune, în cadrul unei biotehnologii, o finalitate aberantă. Totuşi la modul practic trecutul evolutiv reprezintă calea de cunoaştere cea mai utilă în timp ce viitorul oferă elemente mai puţin verificate. Din acest motiv apare ca prioritară pentru cunoaşterea biotehnologiei (ca ştiinţă nu ca tehnică) studierea elementelor verificate ale trecutului chiar dacă ele nu ne sunt în totalitate cunoscute. Aşadar fosilele biochimice, care constituie obiectul preocupării noastre, vor putea fi definite în modul cel mai acceptabil ca structuri biochimice, căi metabolice, relaţii şi mecanisme etc. care au existat dar care în prezent nu şi-ar mai justifica existenţa deşi în mod material ele există. În mod obişnuit atunci când vom prezenta asemenea compuşi vom face şi prezentarea paralelă a metabolismului căruia îi aparţin. Nu este desigur vorba de a epuiza acest subiect, dar îl propunem cu multă insistenţă colegilor noştri chimişti de altă formaţie (noi biochimiştii fiind tot nişte chimişti) deoarece avem convingerea că astfel facem împreună un pas spre viitorul tehnologiilor chimice.

Prin urmare vom încerca să depistăm câteva direcţii metabolice la momentul în care îşi stabilesc identitatea, adică vom încerca să surprindem acele momente ale evoluţiei când un anumit tip de metabolism începe să se diferenţieze separându-se de unul primitiv.

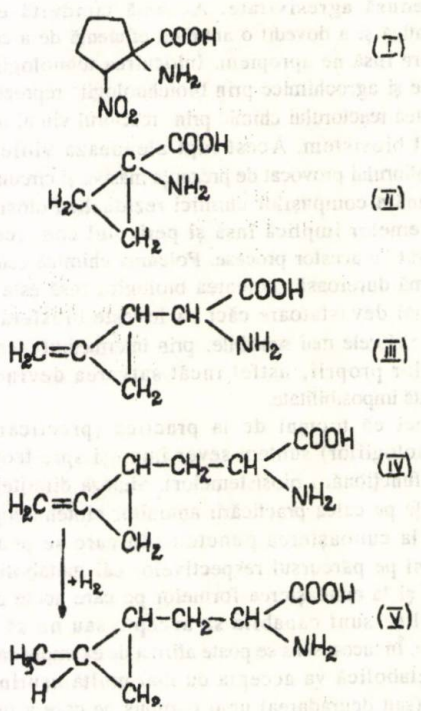


Fig.1

În figura 1 sunt prezentaţi compuşii: (I), acidul c-pentan 1 nitro, 2 amino, 2 carboxil (în mediile de cultură de Aspergillus wentii); (II), acidul c-propan-1 amino, 1 carboxilic (prezent în sucul unor soiuri de mere şi pere cu câteva săptămâni înaintea coacerii); (III), metilen, glicocol-c-propanul (prezent în seminţe de Litchi chinensis); (IV), metilen, alanil-c-propanul (sau hipoglicina, prezentă în fructe de Blighia sativa) şi (V), 1 metil, 2 alanil-c-propanul sau hidrohipoglicina (de asemenea prezentă în fructele de Blighia sativa). Aşa cum reiese din structurile respectivilor compuşi, se poate afirma că ne găsim în faţa unor forme de trecere între metabolismul cicloalcanilor şi cel al aminoacizilor, sau mai general exprimat sunt nişte intermediari între metabolismul alcanilor şi cel al aminoacizilor. Spunem aceasta deoarece după cunoştinţele noastre un metabolism al alcanilor ciclici nu este cunoscut şi nici nu se poate concepe în prezent decât ca derivând din metabolismul general al alcanilor. Care a fost drumul de la alcani la aminoacizi? Aşa cum ne este cunoscut componentul primordial rămâne în această direcţie acidul carboxilic, el putând fi aminat în mai multe feluri. Personal credem că aminarea cea mai rudimentară este adiţia NH_3 la acizii carboxilici nesaturaţi (componenţi obligatorii în sinteza Lynen a acizilor graşi):

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + NH_3 \longrightarrow R\text{-}CH_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$$

Desigur ar putea fi discutat şi modelul transaminării dar credem că introduce complicaţii incompatibile cu simplitatea proceselor de început ale sintezei organice în biosisteme. Dorim să facem o mică observaţie în legătură cu cazul în speţă, acizii cu radical c-alchilic. Ei sunt derivaţi ai cicloalcanilor, iar aceştia sunt izomeri de valenţă ai alchenelor. Se plasează deci în aceeaşi grupă de reactivitate (teoretic cel puţin) cu acizii alchenici la care ne refeream mai sus. Chiar şi la modul probabilistic, pentru compusul (II) de exemplu legătura dublă la care s-ar fi adiţionat NH_3 are 2/3 şansă de a exista cu un capăt spre atomul de carbon purtător al grupei -COOH. Existenţa legăturii duble exociclice în cazul compuşilor (III) şi (IV) nu credem că afectează argumentele noastre anterioare. De altfel existenţa compusului (V) alături de compusul (IV) dovedeşte că nu se poate pune problema altui proces decât al celui de hidrogenare prin care se suspendă o stare de reactivitate care nu mai corespunde structurii realizate a compusului. Prezenţa compuşilor (II), (III), (IV) şi (V) în fructe şi seminţe (deci în asociere strânsă cu procesul coacerii) este un fapt care încadrează încă odată (de data aceasta prin implicaţia fiziologică) compuşii în sfera izomeriei alchenice. Putem spune că, exceptând grupările metilenice, compuşii (II), (III) şi (IV) constituie o serie omoloagă în care funcţiunea α aminoacidică migrează centrifug în raport cu structura ciclopropanică. De asemenea este necesar să se reţină ferm faptul că este vorba de un caz tipic de metabolism aminoacidic şi nu de o cale colaterală, căci este vorba

de α aminoacizi şi nu despre altceva, adică de aminoacizii cei mai caracteristici biosistemelor. Ceva mai mult în privinţa compuşilor (IV) şi (V) acest statut se demonstrează clar prin participarea tipic aminoacidică la formarea unor structuri de tip polipeptidic.

Avem de făcut de asemenea o observaţie că aceşti aminoacizi nu sunt din catagoria celor codificabili, deci au fost eliminaţi din procesul generalizator al actului codificării. Ei au apărut mult înaintea acestui proces, dar au continuat să existe chiar şi după definitivarea lui. De asemenea avem datoria să răspundem pentru situaţia compusului (I), derivat al pentanului, structură c-alcanică practic lipsită de tensiune de ciclu şi deci nu mai formal legată de achena izomeră care este mai reactivă decât el (ciclopropanul). Vom atrage atenţia asupra faptului că în cazul compuşilor (II), (III), (IV) şi (V), biosistemele producătoare sunt plante verzi care se îndepărtează de structura (II) în timp ce compusul (I) este prezent într-un fung deci într-o poziţie taxonomică inferioară ceea ce şi explică menţinerea celor două funcţiuni caracteristice (-NH_2 şi -COOH) pe atomul de carbon al ciclului deşi alternativa era posibilă. Biosistemul inferior (fungul) a conservat structura de tip primordial şi numai a adăugat elementul amplificator de toxicitate (-NO_2).Căci compusul este un antibiotic tipic. Ceva mai mult, ca şi în lipsa de spaţiu a structurii c-propanice grupa -NO_2 este plasată în vecinătatea imediată a atomului de carbon funcţionalizat peptidic, deşi încă o poziţie (poziţia 3) era de asemenea disponibilă. Trebuie de asemenea subliniat faptul că în prezent între aminoacizi, ajunşi un sistem privilegiat în biosisteme şi c-alcani nu mai există legături metabolice.Ceea ce vedem în figura 1 este o reminiscenţă a trecutului care s-a menţinut numai datorită efectelor fiziologice prezente în subsidiar la aceşti compuşi, ca şi datorită caracterului conservativ al anumitor biosisteme.Este o ilustrare a faptului că odată aminoacizii derivaţi din acizi carboxilici şi-au căutat radicalii şi printre cicloalcani, dar au renunţat deoarece în acea etapă nu se putea opera cu structuri complicate, iar efortul de structurare (aproape epuizant) al evoluţiei s-a orientat în mod prioritar spre funcţiuni. Dorim să subliniem o regulă generală a fosilelor biochimice: fosilele biochimice se plasează de obicei la nivelele inferioare ale evoluţiei şi apar extrem de rar la nivelele superioare având statut de eroare metabolică în aceste ultime situaţii (căci greşeala se face mai întâi aşa cum s-a mai făcut şi abia după aceea în mod "original"). Există însă în afara acestor molecule cu structuri arhaice şi arhaice moduri de legare a componentelor unor molecule. O asemenea situaţie se observă în figura 2.

Compuşii prezenţi în figura 2 sunt în ordine: (VI), anhidrida pulvinică (în lichenii Gyalolechia aurella şi speciile Sticta şi Candelaria); (VII), acidul pulvinic (în lichenul Sticta coronata); (VIII), acidul caliopisminic (în lichenii Callopisma vitellinum, Physicia medians, Gyalolechia aurella şi specia Sticta); (IX), acidul vulpinic sau pinostrinic (în lichenii Lepraria flava,

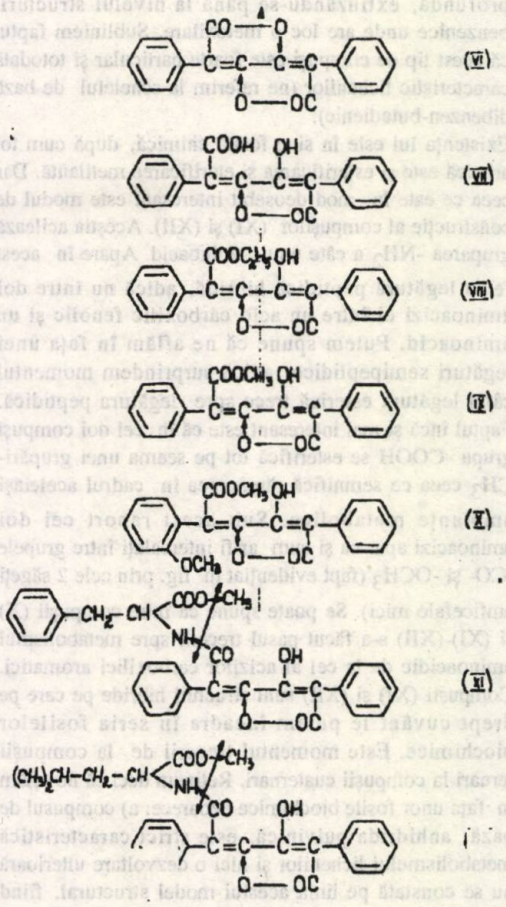


Fig.2.

Evernia vulpina, Calicyum flavum şi specia Cetraria); (X), acidul leprarinic (în lichenul Lepraria citrina); (XI), acidul rizocarpic (în lichenii Lecanora flava, Acarospora chlorophana, speciile Rhizocarpon, Catocarpus şi multe altele); şi (XII), epanorina (în lichenul Lecanora epanona). Toţi aceşti compuşi se găsesc, aşa cum se observă din cele de mai de sus, în licheni un punct foarte interesant pe calea evoluţiei fungilor. Există în toate situaţiile un plan structural unic derivat de la o structură butadien dibenzenică. Dacă acidul pulvinic, compusul (VII), ar hidroliza, el ar fi ca şi anhidrida pulvinică, compusul (VI), un compus simetric în care de la axul de simetrie (materializat în figura 2 prin săgeată verificată amficefală care bisectează formulele) se repartizează: un atom de C cu un substituent -OH, o legătură dublă, un atom de C cu un substituent -COOH, o legătură simplă şi în final o grupare fenil. De al compusul (VI) către compusul (XII) se observă o asimetrie progresivă. Primii 5 compuşi rămân totuşi compuşi aromatici, dintre care ultimii 4 au o parte identică (partea dreaptă) de la care derivă şi caracterul lor acid. În partea stângă se produc alchilări ale grupării -COOH (adică esterificări). Aceste procese, cu excepţia compusului (VIII), sunt metilări (deci un proces de tip arhaic). În cazul compusului (X) transformarea este mult mai

profundă, extinzându-se până la nivelul structurii benzenice unde are loc o metoxilare. Subliniem faptul că acest tip de compuşi este foarte particular şi totodată caracteristic lichenilor (ne referim la scheletul de bază dibenzen-butadienic).

Existenţa lui este în sine fosilă chimică, după cum tot arhaică este şi esterificarea şi eterificarea metilantă. Dar ceea ce este în mod deosebit interesant este modul de construcţie al compuşilor (XI) şi (XII). Aceştia acilează gruparea $-NH_2$ a câte unui aminoacid. Apare în acest fel o legătură peptidică hibridă, adică nu între doi aminoacizi ci între un acid carboxilic fenolic şi un aminoacid. Putem spune că ne aflăm în faţa unei legături semipeptidice, adică surprindem momentul când legătura esterică trece spre legătura peptidică. Faptul încă şi mai interesant este că în cei doi compuşi grupa -COOH se esterifică tot pe seama unei grupări-CH_3 ceea ce semnifică rămânerea în cadrul aceleiaşi ambianţe metabolice. Sub acest raport cei doi aminoacizi apar ca şi cum ar fi intercalaţi între grupele -CO- şi $-OCH_3$ (fapt evidenţiat în fig. prin cele 2 săgeţi amficefale mici). Se poate spune că între compuşii (X) şi (XI)-(XII) s-a făcut pasul trecerii spre metabolismul aminoacidic de la cel al acizilor carboxilici aromatici. Compuşii (XI) şi (XII) sunt structuri hibride pe care pe drept cuvânt le putem încadra în seria fosilelor biochimice. Este momentul trecerii de la compuşii ternari la compuşii cuaternari. Reţinem deci că ne aflăm în faţa unor fosile biochimice deoarece: a) compusul de bază, anhidrida pulvinică, este strict caracteristică metabolismului lichenilor şi nici o dezvoltare ulterioară nu se constată pe linia acestui model structural, fiind vorba prin urmare, de o linie structurală evolutiv abandonată; b) se constată prin trecerea la compusii (XI) şi (XII) o tentativă de legare a modelului anhidrinei pulvinice cu metabolismul polipeptidic (remarcabilă pentru caracterul incipient al tentativei maniera de "încastrare" a aminoacidului între -COO- şi $-CH_3$); această tentativă nu este reluată şi amplificată ulterior, fiind deci un abandon ce nu se regăseşte în viitor. Un alt caz pe care de asemenea îl considerăm a face parte din categoria fosilelor biochimice este acela al unor acizi graşi inferiori, care se găsesc în diferite forme (extrem de interesante după noi) numai în bacterii. Adică este vorba de o regulă extrem de normală pe care o numim regula concordanţei nivelului de evoluţie metabolică cu nivelul de evoluţie al taxonului producător. De altfel aceasta şi este cea mai importantă lege care stă la baza taxonomiei biochimice, fiind totodată şi unul dintre instrumentele de lucru cele mai eficiente ale paleobiochimiei şi biochimiei comparate a speciilor. Aşa cum am mai spus şi în altă parte (1) considerăm spira Lynen ca fiind una din căile metabolice primordiale, şi în acest sens şi evoluţia ei este dintre cele mai importante. Nu poate avea o evoluţie proprie (şi încă una de asemenea dimensiuni) decât o manifestare care a dispus de un interval de timp suficient pentru a se desfăşura, adică evoluţia necesită o "vechime minimă". Şi credem că în cazul spirei

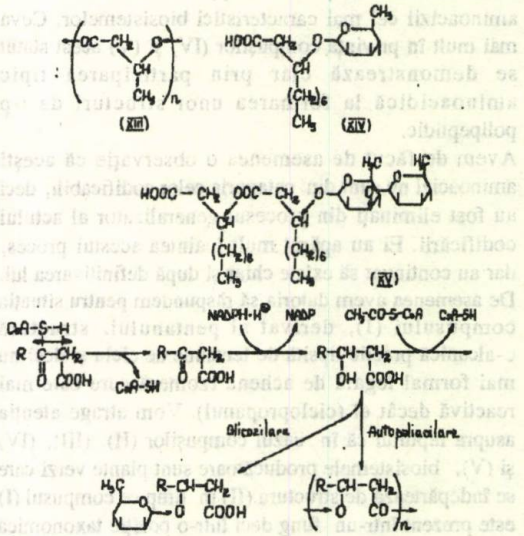


Fig.3.

Lynen aceasta este binişor depăşită. Să revenim prin urmare la acei compuşi necaracteristici metabolismului lipidic actual adică rezultat al unei îndelungi evoluţii. Cei mai expresivi (ca structură) compuşi din această clasă vor fi redaţi în figura 3

În ordinea prezenţei lor compuşii sunt: (XIII), acidul polihidroxibutiric prezent în foarte multe specii bacteriene; (XIV), glicozidul rhamnozic al acidului-βHO decanoic, şi (XV), glicozidul dirhamnozic al acidului βHO-decanoil- βHO decanoic, ambele prezente în bacteria Pseudomonas aeruginosa.

Dintre numeroasele situaţii posibile situaţia polihidroxibutiratului reprezintă poate cel mai mare grad de interes datorită poziţiei particulară a precursorului său. Atunci când vorbim despre poziţie particulareă ne referim la faptul că acidul β-hidroxibutiric este primul acid β hidroxicarboxilic a cărui formare are loc chiar la începutul spirei Lynen (aşa cum se vede în schema finală din fig.3). Cu alte cuvinte chiar de la începutul acestei căi metabolice s-a încercat trecerea spre o altă formă a depozitării energiei decât cea reprezentată de acizii graşi propriu-zişi. Această tentativă este individualizată de două elemente deosebit de importante în opinia noastră. *A*. Are loc după ce calea β-oxidaţiei era stabilită, dar după cum se vede nu în întregime stabilizată (fixată). Acest fapt constituie un indiciu preţios al momentului evolutiv în care se produce fenomenul. *B*. Procesul formării poliesterului survine exact la mijlocul ciclului de reacţii al unei spire. El urmează condensării şi reducerii şi elimină (prin producerea sa) deshidratarea şi reducerea. Este vorba prin urmare de un proces care nu materializează o alunecare întâmplătoare spre o reacţie secundară, ci despre un proces cu finalitate precisă, care transpune în structură un principiu ferm. Faptul că nu este o întâmplare această tentativă de stocare a materiei de rezervă este dovedit de reluarea aceluiaşi principiu structural al autoacilării în cazul compusului (XV).

În această situaţie remarcam faptul că evenimentul se produce după ce au fost parcurse 3 spire complete ale spiralei Lynen. Nu mai putem vorbi despre o eroare ci despre o precisă determinare a fenomenului şi deci despre o continuitate demonstrată a principiului autoacilării. Realizarea acestor structuri poliesterice constituie o tentativă de început a metabolismului acizilor graşi. Ea se manifestă atât în privinţa acizilor graşi alifatici, cum este cazul acestor compuşi, dar de asemenea şi în cazul celor aromatici. În privinţa acestora este deosebit de semnificativ faptul că fenomenul se manifestă la niveluri relativ inferioare (licheni), dar oricum superioare celor discutate (bacterii), însă important este faptul că poliesterii lichenici se formează şi ei (2) tot prin policondensarea termenilor cu structura cea mai simplă posibilă, adică structura de acid p-hidroxi-benzoic. Este deci vorba de o abandonare generală, la începuturile evoluţiei biosistemelor, a principiului poliesterismului atât în domeniul materialelor de rezervă cât şi, mai târziu, al materialelor cu rol structural. În acest sens atragem atenţia asupra faptului deosebit de semnificativ că după aceste niveluri, în biosisteme poliesterismul este definitiv abandonat. El este manifestat la aceste niveluri pentru că este la început. Iată deci un principiu structural fosil. Tot pe această linie de conduită metabolică se impune şi întrebarea de ce numai derivaţii intermediari ai biosintezei acizilor graşi intră în acest început de cale metabolică şi nu şi alţii foarte frecvenţi cum ar fi acidul lactic? Poate că el nu exista cu actualul statut metabolic la vremea când se făcea această încercare şi mai ales el a dobândit poziţia sa după ce principiul poliesterismului a dispărut definitiv din metabolism (supravetuind ca fosilă vie în cazul situaţiilor prezentate). Astăzi chiar când examinăm biochimia acidului lactic problema polimerizării sale ne apare ca o soluţie simplă şi poate chiar eficientă care ar evita căi lungi şi ocolite. Dar se pare că totuşi evoluţia şi-a dat sentinţa. Din examinarea structurii compuşilor din figura 3 reiese faptul că după formarea acizilor β-hidroxicarboxilici se produceau două ramificări ale acestei căi metabolice (a sintezei acizilor graşi). Una este aceea a autopoliacilării, ilustrată actualmente de formarea polihidroxibutiratului, iar a doua era aceea a glicozilării (tot un fel de acilare). În privinţa celui de al doilea proces trebuie subliniat caracterul lui deosebit de neobişnuit. Deşi formarea glicozizilor este o reacţie larg răspândită în chimia biosistemelor, acest aglicon este totuşi deosebit de surprinzător.

Semnificaţia procesului glicozilării se distribuie în cazul de faţă între două posibilităţi: solubilizarea (pentru a compensa creşterea hidrofilei prin creşterea ponderii radicalului alchil) sau tendinţa de a transforma compusul în unitate structurală a peretelui celular. În această ultimă direcţie reţinem în cazul compusului (XV) atât pentru partea glucidică, reprezentată de restul dirhamnozic, cât şi pentru aglicon, o oarecare sugestie de practicare a principiului monomerismului binar. În fine atragem atenţia asupra faptului că acilarea grupei -OH se face numai prin mijloacele aceluiaşi tip de moleculă sau prin glicozilare deşi existenţa a numeroase alte specii de acizi carboxilici este indiscutabilă. În fine o altă situaţie arhaică legată de sinteza acizilor graşi o reprezintă sinteza a doi compuşi implicaţi în complexarea fierului: ferioxamina β şi coprogenul. Deosebit de limpede în cazul feroxaminei β este separarea elementelor constitutive în acizi carboxilici şi amine cu model structural unic: $HOOC-(CH_2)_5-COOH$ şi $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$. Adică este vorba de modelul structurii pentametilenice. Suntem indiscutabil în faza unei manifestări incipiente de fuziune a celor două tipuri de metabolisme: acizii carboxilici şi amine, cu formarea consecutivă a legăturilor peptidice caracteristice metabolismului aminoacidic şi proteic. Legături polipeptidice formate de compuşi care nu sunt aminoacizi. Dacă asupra 1,5 diamino-n-pentanului nu vom spune pentru moment nimic, în schimb în privinţa acidului 1,7-n-heptan-dioic am face observaţia că sinteza sa de tip Lynen (şi de fapt o altă variantă o socotim exclusă ori în orice caz extrem de puţin probabilă) pentru a conduce în momentul cel mai rapid la structura sa, ar trebui să înceapă cu $HOOC-CH_2$_CO-S-CoA şi nu cu $CH_3-CO-S-CoA$. De asemenea reţinem ca foarte important faptul că atunci când acidul nu poate fi întrebuinţat el este înlocuit cu acidul acetic, ceea ce plasează încă odată chestiunea în zona metabolismului acizilor graşi. Asupra structurii şi sintezei coprogenului, aflat pe o treaptă superioară de evoluţie, constatăm că suntem deja în cadrul metabolismului aminoacizilor, prin folosirea unui aminoacid caracteristic. Dar (atenţie) este vorba de un aminoacid necodificabil : ornitina. Deci tot un act de sinteză de la începuturile acestui metabolism.

De asemenea deosebit de important este şi faptul că în structura coprogenului se folosesc în paralel atât legătura esterică (în forma sa cea mai explicită), cât şi acilarea prin CH_3COOH a unei grupări NH_2 (cu formarea unei legături amidice, adică aproximativ peptidice), cât şi legătura peptidică. Aceasta însă este folosită într-un mod caracteristic începuturilor ei, adică dicetopiperazinic. Legătura dicetopiperazinică asigură însă în cadrul structurii coprogenului, un element structural de o valoare excepţională: rotaţia celui de al treilea ciclu chelatic fixator al fierului.

În fine, dar nu în ultimul rând, excepţional de interesantă este participarea la structura coprogenului a unui acid carboxilic direct legat de clasa terpenoidelor şi care prin deshidratare şi decarboxilare conduce la unitatea fundamentală a terpenoidelor, izoprenul. Acest fapt are o deosebită valoare de argument de taxonomie biochimică în favoarea încadrării fungilor în categoria vegetalelor aclorofiliene.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (Bucureşti), **43**, nr.7, 1992, p.427
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (Bucureşti), **44**, nr.4, 1993, p.384

MIHAI ZAMFIR

Marketing - Management

DIMENSIUNEA UMANĂ A MANAGEMENTULUI

Aspecte generale privind locul, rolul,conţinutul şi evoluţia dimensiunii umane a managementului

Dimensiunea umană a managementului, cunoscută în mod clasic sub denumirea de politică de personal, reprezintă ansamblul de obiective, principii, metode şi mijloace exprimate de conducerea generală a unei întreprinderi în materie de personal în scopul atingerii obiectivului său fundamental, obţinerea de profit prin crearea unui climat creativ, întreprinzător.

Această politică trebuie să ţină seama de :

- condiţionarea reciprocă : interesele întreprinderii - interesele individuale ale oamenilor;
- specificul fiecărei întreprinderi;
- legislaţia muncii în vigoare, modul de aplicare şi interpretare a acesteia.

Din punct de vedere istoric politica de personal a evoluat de la etapa în care omul era considerat un "motor viu", la începutul erei industriale la etapa contemporană de creare a unui climat creativ care să pună în valoare toate capacităţile umane.

Crearea unui astfel de climat presupune pe lângă condiţii tehnice de muncă în continuă îmbunătăţire şi salarii stimulative, o activitate de formare şi perfecţionare continuă, capabilă să ofere posibilităţi permanente de afirmare a personalităţii fiecărui salariat.

Pe plan mondial se constată o creştere a cheltuielilor de formare şi perfecţionare a personalului care atinge sume importante, de la 2% din salarii la 2% din cifra de afaceri.

Direcţia de personal şi şeful acesteia trebuie să fie foarte aproape de direcţia generală a unei întreprinderi. La majoritatea firmelor din ţările dezvoltate acest compartiment se află în subordinea directorului general.

Structura şi principalii colaboratori ai direcţiei de personal

- Administratorii sau inspectorii de personal, girează toate documentele referitoare la personal : recrutări, selecţionări, angajări, mutări, concedieri etc.
- Perfecţionatorii se ocupă de multiplele aspecte ale formării şi perfecţionării personalului.
- Consilierii de muncă veghează la respectarea condiţiilor de lucru ale personalului, în special ale femeilor şi tineretului.
- Agenţii de securitate se ocupă de aplicarea reglementărilor privind securitatea şi apărarea patrimoniului întreprinderii. De regulă această dificilă sarcină este îndeplinită de un serviciu important.
- Psihotehnicienii, specialişti în psihologie, sunt însărcinaţi în principal cu recrutări de personal.
- Medicii de muncă sunt însărcinaţi cu examinările medicale la angajare, controalele sistematice la locurile de muncă, acordarea îngrijirilor de primă urgenţă.

Structura şi numărul personalului acestei direcţii trebuiesc astfel determinate încât cheltuielile pe care le generează să fie justificate şi eficiente, dar în acelaşi timp să contribuie substanţial la buna desfăşurare a activităţii generale.

Sarcinile, misiunile, metodele şi tehnicile dimensiunii umane a managementului

Administrarea personalului

Constă în stabilirea, întocmirea, ţinerea la zi şi utilizarea unui număr de documente : fişe, cărţi de muncă, statistici referitoare la personal, precum şi controlul efectivelor, exploatarea şi difuzarea documentaţiei referitoare la legislaţia muncii.

Prognozele privind personalul

Urmăresc să determine evoluţia nevoilor de personal ale întreprinderii pe diferite perioade de timp, cel puţin pentru grupele mari de personal.

Aceste previziuni trebuie să determine :

- perioadele şi locurile de muncă necesare;
- numărul de posturi şi descrierea acestora;
- nivelele de calificare şi salariile corespunzătoare;
- condiţiile cerute persoanelor care urmează să fie angajate.

Previziunile au la bază :

- evoluţia în timp a procesului firesc de înlocuire a unei părţi din personal;pensionări, transferuri, concedieri, etc.
- expansiunea unuia sau altuia dintre departamentele întreprinderii sau dezvoltarea unor capacităţi noi de producţie.

Pe baza prognozelor se realizează :

- orientarea tineretului prin intermediul instituţiilor şcolare;
- reconversiunea profesională conform cerinţelor pieţii;
- formarea şi promovarea în timp a cadrelor;
- stabilirea unui program de recrutare, selecţionare şi angajare coerent şi eficient.

Recrutarea

Este procesul de atragere de candidaţi interesanţi pentru întreprindere.

Surse de recrutare :

- constante : şcoli de formare profesională, liceele şi şcolile tehnice, universităţile şi institutele politehnice superioare;
- ocazionale : concedierile de la întreprinderile în faliment sau dificultăţi.

Etape ale procesului de recrutare :

a) etapa prezentării ofertei de posturi şi funcţii care urmează a fi ocupate. Se realizează prin contactarea directă a persoanelor sau grupurilor de persoane sau prin publicitate în mijloacele de informare proprii sau externe.

b) etapa depunerii candidaturilor : candidaţii pe baza constatării că îndeplinesc condiţiile minime de cunoştinţe generale, de pregătire specifică şi de vechime, depun un document de sinteză privind minimum de date personale şi despre ruta activităţii profesionale cunoscut sub numele de curriculum vitae.
c) etapa examenelor preliminare : psihotehnice, nivelul de inteligenţă şi formele dominante de expresie, grafologice, dicţie, estetice etc., în funcţie de specificul activităţii pe care urmează să o desfăşoare candidatul.
d) controlul referinţelor prezentate prin curriculum vitae.
e) întreţinere şi discuţie profundă cu viitorul şef direct.
f) acceptarea candidaturii: trebuie să se concretizeze într-o comunicare scrisă sau orală către candidat.

Selecţia şi angajarea

Este procesul de alegere a persoanei cea mai calificată, competentă şi potrivită pentru a îndeplini sarcinile postului sau funcţiei.

Selecţia se poate face dintre candidaţii interni sau externi în următoarele etape :
a) examinarea sau testarea, după caz, a capacităţii profesionale a candidatului în domeniul în care urmează să lucreze; cea mai bună formă de examinare o constituie rezolvarea unei sarcini concrete.
b) analiza datelor şi rezultatelor furnizate şi obţinute de candidat în etapele anterioare.
c) prezentarea concluziilor obţinute la punctul precedent şefului nemijlocit de la viitorul loc de muncă.
d) decizia şefului nemijlocit şi comunicarea acesteia direcţiei de personal.
e) întocmirea documentelor de angajare, stabilirea salariului şi precizarea condiţiilor şi obligaţiilor specifice şi generale, care-i revin cu ocazia intrării în întreprindere; precizarea drepturilor de care se va bucura; atenţie deosebită va fi acordată necesităţii păstrării şi apărării intereselor, secretelor şi patrimoniului întreprinderii.

Primirea noilor încadraţi

Noii încadraţi trebuie să fie primiţi cu atenţie şi condescendenţă în primul rând la locurile de muncă. Noul venit trebuie să ia cunoştinţă cu întreprinderea în general, cu structurile organizatorice de care va avea nevoie cu titlu personal sau profesional.

În funcţie de mărimea întreprinderii şi în raport cu importanţa postului sau funcţiei noul venit va fi prezentat direcţiei generale.

Promovarea

Politica de personal este eficace numai în măsura în care asigură promovarea mai întâi pe bază internă.

Candidaţii la promovare pot fi contactaţi fie prin convocare colectivă şi informare directă, fie prin publicitate internă sau externă.

Folosirea de sisteme integrate de gestiune, bazate pe mijloacele moderne ale informaticii, permite o utilizare optimă a fişierului de personal, degajându-se cu rapiditate persoanele care răspund cel mai bine exigenţelor promovării.

Criterii generale de promovare :
- contribuţia calitativă şi cantitativă la rezolvarea sarcinilor specifice locului de muncă şi a sarcinilor generale ale întreprinderii;
- preocuparea pentru crearea unui climat creativ la locul de muncă;
- tendinţa de perfecţionare a cunoştinţelor şi a deprinderilor de muncă, precum şi aplicarea unor metode, tehnici şi mijloace de informare, analiză, investigaţie şi decizie;
- participarea şi aportul la apărarea intereselor întreprinderii, a datelor secrete, precum şi a întregului patrimoniu al acesteia.

Formarea şi perfecţionarea

Este necesară pentru :
- adaptarea cunoştinţelor la nevoile specifice întreprinderii;
- aducerea la zi a cunoştinţelor datorită evoluţiei economice, sociale şi tehnologice;
- promovarea personalului printr-o perfecţionare continuă, care urmăreşte să completeze o formare şcolară limitată;

Activitatea de formare şi perfecţionare a evoluat de la perioada când era limitată la necesităţi de campanie la perioada actuală când se realizează continuu şi diversificat.

Cercetarea nevoilor în formare şi perfecţionare se poate realiza prin :
- analiza rezultatelor obţinute în serviciu : controlul periodic al funcţionării instalaţiilor, cantitatea şi calitatea producţiei, diferenţele în raport cu anumite standarde etc.
- anchete generale pe subiecte, teme sau atitudini sau eşantioane bine delimitate. Responsabilitatea unor astfel de cercetări poate fi încredinţată fie şefilor ierarhici, fie specialiştilor direcţiei de personal, fie unui organism exterior specializat.

Principii generale de respectat :
- programele concrete să reprezinte nevoi exprimate;
- elaborarea de calendare complete privind programele de formare şi perfecţionare;
- alegerea adecvată a animatorilor;
- organizarea materială;
- controlul valorii şi interesului participanţilor;
- coerenţa dintre conţinutul învăţământului şi regulile de funcţionare ale întreprinderii;
- participarea la primele şedinţe ale ierarhiilor.

Tipuri şi metode de formare :
a) Formarea şi perfecţionarea la locul de muncă, specifică posturilor şi funcţiilor de execuţie. Aceasta se poate realiza prin :
- şedinţe teoretice şi practice de instruire efectuate de către şefii direcţi;
- rotarea la executarea de sarcini diferite, dar complementare;
- participarea la diferite comitete, reuniuni, discuţii.
b) Formarea în stagii este specifică funcţiilor de coordonare, îndrumare şi decizie şi mai puţin celor de execuţie. Se realizează prin :

- cursuri ,seminarii, discuţii, studii de caz, exerciţii practice, jocuri de întreprindere.
Stagiile pot fi interne sau externe întreprinderii.

Analiza posturilor

Este cheia miraculoasă a unei gestiuni eficiente a personalului permiţând definirea nevoilor, eficienţa posturilor şi funcţiilor şi nivelele dorite de remunerare.

Analiza are la bază :
- activitatea desfăşurată pe post sau funcţie;
- gradul de responsabilitate;
- cunoştinţele şi capacităţile necesare.

Se realizează prin :
- observaţii directe : consumă mult timp şi nu anvizajează decât măsuri sub aspect static;
- discuţii şi interviuri cu cei interesaţi şi şefii direcţi acestora;

Definirile şi precizările de funcţii care rezultă în urma analizei posturilor comportă capitole ca:
- denumirea sau redefinirea postului/funcţiei;
- misiunile, sarcinile, responsabilităţile;
- mijloacele de îndeplinire;
- legăturile ierarhice şi funcţionale;
- participări la comitete, reuniuni.

Evaluarea şi remunerarea

Un sistem de evaluare arbitrar se izbeşte de personalitatea indivizilor, de nevoile de securitate şi de justiţie ale acestora.
Evaluarea se realizează cu mijloace şi metode multiple toate cunoscute sub numele de evaluarea performanţelor sau progreselor.

Se poate proceda fie prin compararea indivizilor, prin clasamente individuale sau pe grupe.

Evaluarea este în sarcina superiorului şi se concretizează într-un document corespunzător. Concluziile şi aprecierile sunt prezentate apoi şefilor ierarhici.

Pentru ca evaluarea să dea rezultate este necesar ca subiectul acesteia să ia cunoştinţă de judecăţile şi afirmaţiile făcute asupra lui.

Remunerarea are la bază următoareler criterii :
- cantitatea şi calitatea producţiei obţinute;
- rezultatele procesului de evaluare;
- contribuţia la atingerea obiectivului fundamental, obţinerea de profit etc.

Este influenţată de :
- constrângerile interioare: acţiuni sindicale, acţiuni directe ale salariaţilor etc.
- intervenţiile statului;
- obiceiurile specifice întreprinderii;
- legile pieţei forţei de muncă.

Remunerarea cuprinde elemente fixe şi elemente mobile (bonificaţii, prime individuale sau colective în funcţie de rezultate, comisioane pentru cotele atinse etc) precum şi avantaje în natură legate de specificul întreprinderii şi care au de foarte multe ori un caracter paternalist.

Comunicarea cu personalul

Şefii la toate nivelele şi direcţiile trebuie să fie tot mai mult atenţi la comunicaţiile interne. Aceste comunicaţii trebuie să fie întotdeauna în dublu sens : ascendent şi descendent.

Comunicaţiile cu personalul în interiorul întreprinderii se realizează în următoarele forme :
a) Comunicaţii sub forma scrisă: jurnalul întreprinderii, cutiile de idei, rapoartele anuale, broşurile şi scrisorile de informare, anchetele pe lângă personal;
b) Comunicaţii sub forma orală : primirea noilor angajaţi, reuniuni generale, lucrările diverselor comitete şi comisii, discuţiile cu organele reprezentative ale personalului;
c) Comunicaţii sub forma vizuală : cuprind informaţiile afişate. În afara acestor comunicări codificabile există o serie de alte acţiuni de tip informal, cuprinzând în mod notabil contactele cu şefii direcţi şi cu colegii de la acelaşi loc de muncă sau de la altele.

Bibliografie

1. BUFFA, E.S., Conducerea modernă a producţiei, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1975.
2. ZAMFIR, C., Psihologia organizării şi conducerii, Ed.Politică, Bucureşti, 1976.
3. GELIMIER, O., Nouvelle direction de l'entreprise, Ed.Hommes et Techniques, Paris, 1981.
4. MONTARETTO, M.S., Manuel pour la direction du personnel, Ed.Hommes et Techniques, Paris, 1973.

DUMITRU BĂDICA

conjunctură economică

Evoluţia pieţei produselor petroliere în Franţa

Analizând evoluţia pieţei franceze din ultimii zece ani, în domeniul produselor petroliere se constată următoarele:

-pentru *carburanţii-auto*, aproape o stabilitate a cererii în 1992(-0,4%), după o perioadă de uşoară creştere în perioada 1985-1988 şi o tendinţă de scădere în perioada 1988-1991. Vânzarea benzinei obişnuite a scăzut în zece ani de la 3,8 mil. m^3 la 0,2 mil. m^3 în favoarea calităţii super şi super fără plumb a căror vânzare a crescut continuu după 1989 reprezentând în prezent un sfert din totalul vânzărilor. Cu aproximativ 16 000 staţii echipate pentru vânzarea benzinei fără plumb (dintr-un total de 22 000), se consideră că reţeaua a ajuns la maturitate;

-*motorina* - continuă creşterea vânzărilor: după 1982 cererea s-a dublat (de la 11,9 la 23,5 mil.m^3) în timp ce combustibilul diesel se pare că şi-a oprit scăderea în 1991-1992. In total, motorina şi combustibilul diesel, reprezintă în prezent 44,8 mil. m^3 faţă de 37,9 mil. m^3 în 1982.

-*combustibilul greu (păcura)* a înregistrat în această perioadă o scădere puternică a cererii fiind utilizat în special în centralele electrice. Dar acestea trecând pe energia nucleară şi hidraulică, au micşorat la jumătate necesarul de păcură între anii 1991 şi 1992 (de la 2,6 la 1,3 mil t).

Preţurile carburanţilor au fost fluctuante în 1992 într-un interval foarte larg, nedepăşind 15 cenţi/l pentru benzina auto şi 6 cenţi/l pentru motorină. Chiar şi combustibilul diesel, înregistrând schimbări ale cererii, a cunoscut variaţii doar de aproximativ 20 cenţi/l.

Schimbarea preţului efectuată la 28 decembrie 1992 (Dhyca) a creat situaţia ca preţul benzinei super cu plumb, practic, să rămână neschimbat la sfârşitul anului 1992 fiind identic cu cel de la sfârşitul anului 1991, menţinând seama de creşterea fiscalităţii. Pentru benzina super fără plumb, dezvoltarea vânzărilor s-a reflectat asupra preţului care, în doi ani, a scăzut cu aproximativ 20 cenţi. Pentru motorină şi combustibil diesel, corespunzător disponibilităţii din abundenţă, preţul mediu de vânzare a crescut după anul 1990, de la 30 la 40 cenţi/l.

Anul 1993 nu se anunţă prea bun nici pe plan politic, nici pe plan economic. La factorii de conjunctură generală se adaugă, în cazul industriei de prelucrare a petrolului din Franţa, incertitudini specifice. Situaţia industriei de rafinare se degradează. Trebuie să se ţină seama că, în acest sector vor fi necesare o serie de investiţii, fără rentabilitate directă, pentru diferite schimbări în vederea protecţiei mediului înconjurător.

Pétrole Informations, ian/febr 1993, p. 12

L.P.

Rolul companiilor de gaze naturale în viitor în Europa de vest

In timpul ultimilor douăzeci de ani, toate sectoarele industriei de gaze naturale din Europa de vest au cunoscut o dezvoltare considerabilă.In prezent există în Europa de vest un spectru larg de structuri organizatorice, care pornesc de la monopolul legal integrat până la distribuţia prin structuri liberale şi pluraliste, care caracterizează Germania.

Un factor decisiv pentru dezvoltarea industriei de gaze din Europa a fost crearea unui sistem de transmitere integrat. Jumătate din gazele naturale care fac obiectul comerţului internaţional trec prin această reţea de gaze. In prezent, ţările din Europa de vest îşi acoperă 69% din necesarul de gaze naturale din propriile lor resurse. Restul consumului, respectiv 31% se importă, 20% fiind acoperit din ţările Comunităţii Statelor Independente (CSI), 11% din Algeria şi cantităţi foarte mici din Libia.

Cererea de gaze naturale în Europa de vest se prevede să înregistreze o creştere considerabilă, trecând de la 330 mrd.m^3 în 1991 la 414 - 440 mrd. m^3 în anul 2005. Mai puţin de jumătate din această creştere va putea fi acoperită prin producţia internă a ţărilor consumatoare şi prin contracte pe termen lung deja în vigoare, cu furnizori intra-şi extra-europeni.

Sunt cunoscute în prezent problemele energetice specifice din Europa centrală şi de est, ca de exemplu, randamentul energetic slab, gradul înalt de poluare, probleme în ceea ce priveşte securitatea şi nivelul slab de diversificare a tipurilor de energie. Această diversificare nu va fi uşoară în cazul gazelor naturale, parţial din cauza situaţiei logisticii, mai puţin favorabile, în comparaţie cu ţările consumatoare din Europa de vest şi datorită unei valori a pieţei, mai slabe, datorită reglementărilor, în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător, mai puţin stricte.Totodată incertitudinile relative la liberalizarea preţurilor energiei, privatizarea industriei de gaze naturale, disponibilitatea de capital, efectele măsurilor de economisire a energiei şi a dezvoltării economice, contribuie la micşorarea cererii de gaze pe pieţele din această zonă. Totuşi poate fi apreciat un surplus de 40 mrd.m^3 de gaze în ţările Europei centrale şi de est cantitate prevăzută să provină din zăcămintele noi.

Repartiţia procentuală a consumului de gaze naturale şi evoluţia în Europa de vest se prezintă în tabelul 1.

Companiile de gaze naturale din Europa de vest au încheiat cu producătorii de gaze intra - sau extra-europeni, acordurile "take-or-pay" pentru cantităţile importante şi au stabilit perioadele contractuale lungi. Companiile acestea pot fi în concurenţă între ele sau încheie acorduri de cooperare naţionale sau

Tabelul 1

Sectorul	1975	1991	2005[x)]
Locuinţe şi comerializare	35	47	41
Industrie	32	28	28
Utilizări ne-energetice	5	5	4
Generare energie	22	13	22
Altele	6	7	5

x) prevedere

internaţionale, dacă amploarea unui proiect depăşeşte capacitatea unei singure companii. Apoi intervin vânzările de gaze naturale, în general, traversând un mare număr de contracte de vânzare, comportând condiţii diferite de durată, flexibilitate de livrare şi preţ. Acest rol al companiilor de gaze naturale a fost demonstrat în trecut şi anume a condus la un echilibru rezonabil de interese între producători şi consumatori şi a dovedit completa fiabilitate a acestuia, în perioade de mari perturbaţii.

Comisia Europeană încearcă să intervină prin directive. Industria de gaze din Germania este de acord cu Comisia Europeană pentru dezvoltarea condiţiilor de concurenţă pe piaţa gazelor naturale, dar consideră că prioritatea trebuie să fie dată liberalizării şi nu reglemetării.

In general, companiile din domeniul gazelor naturale din Europa de vest au următoarele perspective:

-să-şi dezvolte eficacitatea în scopul micşorării şanselor de stabilire de noi proiecte de achiziţionare a gazelor mai costisitoare;

-de a fi pregătite, în caz că va fi necesar, să-şi asigure riscurile suplimentare în cadrul echilibrului existent între aceste companii şi producători în scopul de a înlesni deciziile producătorilor asupra unor noi proiecte.

-de a controla structura preţurilor în perspectiva unei dezvoltări a concurenţei şi în contextul slăbirii actuale a preţului energiei;

- în domeniul vânzărilor, de a lărgi gama produselor, adică oferirea unei mai mari varietăţi de contracte.

In concluzie, companiile din domeniul gazelor naturale îşi vor îmbunătăţi eficacitatea şi îşi vor asuma riscurile pentru furnizarea suplimentară pe piaţă a gazelor naturale, dacă va fi nevoie.

O altă problemă importantă în domeniul gazelor naturale o constituie faptul că acestea nu au o piaţă captivă, se dezvoltă numai în cazul în care este concurenţială şi aceasta pentru că problema preţului este fundamentală.

Costurile producţiei fiind aproape echivalente cu cele ale petrolului, costurile transportului sunt un factor principal în ceea ce priveşte eficienţa în industria gazelor naturale. Pentru tranzitul internaţional a 10-25 mrd.m^3/an, investiţiile pentru construcţia conductelor variază între 1 şi 2,5 mrd.$ pe 1000km. Trebuie să se ţină seama de un supracost, mergând până la 50% în cazul traversării zonelor muntoase sau submarine. Cât priveşte transportul maritim sub formă de GNL, se estimează la 2$/mil. Btu costul instalaţiilor de lichefiere şi de regazeificare la care se adaugă 1$/mil. Btu pentru distanţa de 6 000km.

Pentru un preţ de 18$/b, este practic exclus de a lua în considerare alimentarea consumatorilor aflaţi la o distanţă mai mare de 5000-6000 km de zona de producţie.

Pentru justificarea unui transport maritim pe o distanţă de 10 000 km va fi necesar un preţ de 25$/b.

Problematica reechilibrării pieţei Europei nu se consideră în termeni de resurse - mai devreme sau mai târziu acestea vor fi accesible - ci în termeni de întârziere în reechilibrare şi eficienţă economică a proiectelor. Oferta potenţială este, din punct de vedere tehnic, ajunsă la maturitate, dar eficienţa economică este încă departe de a fi realizată. Pe termen lung necesarul european va impune proiecte noi de mare capacitate; în această nouă etapă de creştere a importurilor, Siberia şi Orientul Mijlociu au un rol preponderent. O problemă care se va pune atunci va fi tranzitul prin conductele de gaze care vor traversa zone puţin stabile (ex. republicile C.S.I.)

Pétrole Informations, ian/febr, 1993, p.17

L.P.

Piaţa Europeană de medicamente şi produse farmaceutice

Deşi s-a stabilit crearea unei Pieţe Unice Europene, în ceea ce priveşte circulaţia mărfurilor, există o serie de probleme în special în cazul medicamentelor şi produselor farmaceutice, referitoare la eficienţa acestora şi protecţia consumatorului. In cazul în care în majoritatea ţărilor Comunităţii Economice Europene se aprobă utilizarea unui medicament, opunându-se un număr redus de ţări membre CEE, este de dorit să intervină Parlamentul European pentru a se obţine aprobarea guvernelor, care
s-au opus să penetreze respectivul medicament pe piaţa ţărilor lor. Cadrul legal pentru crearea unei Pieţe Unice Europene Farmaceutice există, dar este necesar ca prevederile legale să fie efectiv aplicate. De asemenea, o altă problemă constă în necesitatea redactării prospectelor şi indicaţiilor pentru medicamente şi produse farmaceutice, în toate limbile vorbite în ţările membre ale CEE. In ţările membre CEE preţurile nu vor fi unitare, iar costurile de livrare vor creşte. Preţurile se vor reduce pe măsură ce se vor produce în diferite ţări medicamente cu compoziţii asemănătoare şi cu efect identic. Deşi concurenţa va creşte, preţurile la medicamente şi produse farmaceutice vor fi aproximativ egale. Dacă la ora actuală, datorită fluctuaţiilor nivelului diverselor monede naţionale, în privinţa preţului la medicamente şi produse farmeceutice, în diversele ţări europene există mari diferenţe, acest fenomen se va manifesta în mai mică măsură după ce respectivele preţuri se vor stabili în ECU.

Die Pharmazeutische Industrie, 55, 1993, nr. 3, p. 310

M.M.

Situaţia preţurilor la medicamente şi produse faramceutice în ţările membre ale Pieţei Comune

Datorită nivelului de trai şi veniturilor diferenţiate şi în funcţie de concurenţa existentă, preţurile la medicamente şi produse farmaceutice, în ţările membre ale Pieţei Comune se stabilesc în mod diferit dar sunt echivalente cu preţurile curente pe piaţa mondială. Chiar în cazul în care guvernele celor 12 state membre ale Pieţei Comune ar interveni în privinţa preţurilor practicate de casele de asigurare nu s-ar putea stabili preţuri unitare în toate aceste state. Preţurile vor trebui să fie adaptate la condiţiile pieţei şi la puterea de cumpărare a diverselor monede. In unele ţări (Franţa, Belgia, Italia) preţurile la medicamente şi produse farmaceutice este posibil să se majoreze, iar în alte ţări este posibil să se modifice. Tocmai în ţările în care medicamentele şi produsele farmaceutice sunt relativ ieftine (Portugalia, Grecia, Spania) preţurile corespund, într-o mai mare măsură, puterii de cumpărare a monedei din ţările respective, comparativ cu preţurile care se înregistează în Franţa, Belgia sau Italia. Dacă producătorii ar încerca să stabilească, în mod independent, "preţuri internaţionale" sau "preţuri europene" la medicamente şi produse farmaceutice, le-ar vinde fie prea ieftin, fie prea scump şi nu ar putea face faţă concurenţei la nivel naţional. Producătorii care dispun de reţele de distribuţie la nivel internaţional, pentru a nu pierde pieţele diverselor ţări, îşi adaptează preţurile la nivelul acestora. Preţuri unitare nu se pot menţine, într-o anumită măsură, decât la medicamente şi produsele farmaceutice apărute pe piaţă, în anii '70, deoarece în cazul acestora cursul valutar nu afectează preţurile. Introducerea monedei valabile la nivel european nu a implicat modificări importante, în sensul amintit în cazul preparatelor apărute mai recent pe piaţă. Situaţia diferă, în special, în cazul în care producătorul s-a adaptat la condiţiile existente pe piaţă.

Die Pharmazeutische Industrie, 55, 1993, nr. 2, p. 107.

M.M.

Piaţa farmaceutică în unele ţări în curs de dezvoltare

In cazul ţărilor din Orientul Apropiat cel mai mare consum de medicamente şi produse farmaceutice s-a înregistrat, în 1991, în cele din Golful Persic, Emiratele Arabe Unite, Arabia Saudită, Kuwait. In acelaşi an, însă, piaţa farmaceutică cu cel mai mare volum a fost cea din Turcia (1 mrd.$). Valori însemnate ale volumului pieţei farmaceutice s-au înregistrat, în acelaşi timp şi în Arabia Saudită (860 mrd.$), Siria (127 mil. $). Deşi în Orientul Apropiat şi Orientul Mijlociu, producţia farmaceutică a crescut, necesarul de medicamente şi produse farmaceutice se asigură din import în proporţie de 40% şi chiar de 90-100% în cazul ţărilor din Golful Persic. Astfel, datorită războiului din Golf, Arabia Saudită este cel mai mare importator de medicamente şi produse farmaceutice, iar în Kuwait - în care cu ocazia respectivului conflict armat s-a distrus singura fabrică în care se desfăşura o producţie farmaceutică - satisfacerea necesarului pe piaţa internă este dependent, total, de import. In Bahrain, Kuwait, Oman, Katar, Arabia Saudită, Emiratele Arabe Unite, medicamentele şi produsele farmaceutice sunt procurate prin intermediul unui Comitet Executiv, cu sediul la Riad. In acest mod,în perioada 1991-1992 acestea au fost procurate în valoare de 67 mil.$. In acelaşi timp, Ministerele Sănătăţii din ţările respective au procurat medicamente şi produse farmaceutice, în valoare de 233 mil.$, pe baza cererii de oferte. In această privinţă, pe primul loc s-a plasat Arabia Saudită (87,7%), urmată de Emiratele Arabe Unite (5,4%), Kuwait (3,10%), Katar (2,1%) şi Bahrain (1,7%). In Africa, în privinţa consumului de medicamente şi produse farmaceutice, primul loc îl deţine, în 1991 (în $ SUA), Gabonul (25,1). După care se înscriu: Libia (24,2), Tunisia (18,7), Mauritius (16,7), Kongo (15,5), Algeria (10,5), Coasta de Fildeş (9,7), Botswana (9,5), Egipt (7,8), Senegal (7,4). In acelaşi an, în aceeaşi regiune, cel mai mare volum al pieţei farmaceutice s-a înregistrat în Egipt (398 mil.$) Algeria, Maroc şi Nigeria. In cazul celei din urmă rata de creştere 1991-1990 a fost de 24%, deci cu 2% sub nivelul ratei marcate în perioada precedentă. Cea mai mare parte a necesarului de madicamente şi produse farmaceutice se asigură, în Africa, din importuri (58% în 1991). In Egipt şi Maroc această situaţie s-a modificat, jumătate din necesarul pieţei farmaceutice asigurându-se din producţia internă. Necesarul pieţei farmaceutice se acoperă din importuri în cazul a 9 ţări africane, în proporţie de 75-100% şi în cel al 11 ţări, în totalitate. In cazul a 10 pieţe farmaceutice africane, cea mai mare pondere o deţin antibioticele (33%), reprezentând 1/3 din totalul preparatelor farmaceutice. După care se înscriu: preparatele pentru tratarea afecţinilor gastro-intestinale, cu o pondere de 15%, preparatele destinate tratării sistemului nervos central, cu o pondere de 11% şi preparatele pentru afecţiunile aparatului respirator, cu o pondere de 8%. Specialiştii firmei britanice Research Consultants International (RCI) apreciază că în anii '90 pieţele farmaceutice din ţările din Orientul Apropiat şi Orientul Mijlociu vor înregistra o dezvoltare continuă. Astfel, pentru regiunea amintită se prognozează o mărire a volumului pieţei în 1996, la 5 mrd.$ (faţă de 3,6 mrd.$ în 1991), deci o rată de creştere a acestuia de 40%. Conform revistei RCI's Africa Barometer (în care se prezintă situaţia din Africa de sud) în 1996 volumul pieţei farmaceutice, din ţările africane, va atinge 2,7 mrd.$ SUA. In cadrul acestei estimări s-au luat în calcul atât importurile cât şi exporturile, avându-se în vedere preţurile la nivel de producător.

Die Pharmazeutische Industrie, 55, 1993, nr. 3, p. III/57

M.M.

Procedeul Ifpexol de tratare a gazelor naturale

Zăcămintele marine de gaze naturale sau cele din zone mai puţin accesibile, reprezintă peste jumătate din rezervele mondiale de gaze naturale.

Introducerea procedeelor perfecţionate de tratare a gazelor, în vederea reducerii dimensiunii şi greutăţii instalaţiei, constituie o preocupare importantă. Compania IFP a pus la punct un procedeu integrat denumit Ifpexol, care deja a fost aplicat în instalaţii industriale.

Tratarea gazelor cuprinde trei etape principale : deshidratarea, dezacidularea şi extracţia condensatului. Procedeul Ifpexol, dezvoltat în cadrul programului european de cercetare Thermie, permite realizarea acestor trei funcţii cu un solvent unic, caracterizându-se deci prin : simplitatea, fiabilitatea şi compactitatea instalaţiei.

Procedeul cuprinde două etape : Ifpex - 1 şi Ifpex - 2, care pot fi utilizate împreună sau nu. Ifpex-1 este utilizat pentru deshidratarea şi extracţia condensatului iar Ifpex -2 pentru dezacidularea gazelor.

Utilizarea procedeului Ifpexol permite realizarea unor economii substanţiale de investiţii şi funcţionare.

Au fost comparate investiţiile necesare în acest procedeu cu cele necesare în trei din procedeele clasice utilizate pentru tratarea gazelor : site moleculare (SM) (pentru punct de rouă sub-50^{0}C), absorbţie în trietilenglicol (TEG) (pentru-20^0 până la -50^{0}C) sau injecţie cu monoetilenglicol (MEG)(între-20^{0}C şi temperatura mediului ambiant). Pentru capacităţi mergând de la 0,3 la 0,6 mil.m^3/zi gaze, economiile variază între 40 şi 80% (tabelul 1).

Tabelul 1

COMPARAREA COSTURILOR DE INVESTIŢII ŞI A COSTURILOR DE FUNCŢIONARE

Capacitatea mil.m^3/zi	costuri de investiţii (mil. $)			
	SM	MEG	TEG	Ifpexol
0,3	525			105
3,0		350		195
6,0			1240	740

	TEG	Ifpexol
Costuri de funcţionare	7	> 1
Pompe	0,6	0

La nivel de funcţionare, cheltuielile esenţiale provenite din necesarul de energie sunt următoarele: pentru un cost al energiei electrice de 0,05$/kWh şi a combustibilului de 12$/mil.calorii, utilizarea procedeului Ifpex-1 permite economisirea a 100 000 $/an în raport cu procedeul TEG.

În cazul procedeului Ifpex-2, costul investiţiilor comparat cu cel al dezacidulării cu metil-dietanol-amină (MDEA) este mai mic cu 18%(28 mil.$ faţă de 33 mil.$ pentru o instalaţie care tratează 8,5 mil.m^3/zi).

O economie de aceeaşi amploare este observată şi în cazul costurilor de funcţionare.

Principiul de funcţionare în cazul procedeului Ifpex este următorul :

- în faza Ifpex-1, un curent de gaze brute se introduce într-o coloană unde întâlneşte un curent de solvent pe bază de metanol (amestecat cu apă) provenit din separatorul la rece. Fluxul lichid format ajunge la coloană, conţinând suficient solvent pentru a asigura formarea hidraţilor în timpul transportului şi în timpul răcirii. Hidrocarburile, solventul şi apa condensată în timpul răcirii sunt separate în separatorul la rece. Temperatura gazului este scăzută la nivelul impus prin specificaţii la punctul de rouă. Apa şi produsele condensate sunt apoi extrase şi solventul este recuperat fără a trebui să se recurgă la o recuperare specifică a solventului sau la o instalaţie de stripare sau la un aport exterior de căldură;
- în faza Ifpex-2, gazul acid răcit trece printr-o a doua coloană unde este pus în contact cu un curent descendent de solvent răcit. Gazele acide, în special H_2S şi CO_2 sunt absorbite de solvent şi gazele rămase corespund specificaţiilor. Un procedeu clasic de regenerare permite apoi separarea gazelor acide din solvent, acesta din urmă fiind recuperat şi recirculat. Această regenerare se efectuează la presiuni până la 10 atmosfere fără să fie nevoie de un nivel înalt de căldură.

Se obţine un gaz dezacidulat şi rece, disponibil pentru a fi transportat prin conducta de gaze. De asemenea se obţine un gaz acid sub presiune, putând fi utilizat, de exemplu, pentru recuperare asistată.

Procedeul Ifpexol necesită astfel un singur solvent necostisitor.

Studiile de laborator realizate de compania IFP timp de mai mulţi ani, au condus la utilizarea acestora într-o instalaţie pilot, la începutul anului 1989, la Centrul de Cercetare şi Dezvoltare din Solaize, cu o capacitate de 5000m^3/zi. Prima instalaţie industrială a fost pusă în funcţiune în toamna anului 1991 de compania Petro-Canada în uzina sa din East Gilby din Alberta, prin transformarea unei instalaţii de MEG (capacitatea: 0,8 mil.m^3/zi la 70 bar). O altă instalaţie a fost montată

în toamna anului 1992 în cadrul uzinei de tratare a gazelor din Markham a companiei Marathon Oil, Houston.
În prezent sunt negocieri în curs pentru alte instalaţii, în timp ce cercetătorii de la IFP dezvoltă a treia fază a procedeului şi anume Ifpex-3, care va consta din tratarea hidrocarburilor condensate pentru separarea gazelor acide dizolvate şi a urmelor de metanol. Acest procedeu va fi utilizat la scară industrială, probabil în cursul anului 1993.

Pétrole Informations, ian/febr.1993, p.23

L.P.

Perfecţionări ale procedeelor de obţinere a bitumului

În anul 1932, cercetătorii de la firma ESSO au remarcat posibilitatea preparării emulsiei acide şi au avut prima comunicare pe acest subiect în cadrul Oficiului Naţional al Combustibililor Lichizi. Această tehnică a fost menţionată şi în cadrul celui de al doilea Congres Mondial al Petrolului, Paris, 1937, iar primele brevete au fost depuse în 1938/39. După război, compania ESSO a trecut la utilizarea procedeelor la scară industrială şi a produs şi comercializat emulsii acide(65%) în uzinele sale din Auxerre şi Caen. Aceste produse au avut un succes mare comercial în perioada 1955-1975 contribuind, totodată, la înlocuirea emulsiilor alcaline.
În 1987, cercetătorii de la compania ESSO, de la Mont Saint-Aignan au dezvoltat un nou procedeu de emulsifiere a lianţilor bituminoşi, care a condus la fabricarea la scară industrială, în anii următori, în uzina de la Caen, a unei noi generaţii de emulsii.
Acest nou procedeu hidrodinamic (cf.P/Nr. 1685, mai 1992) este rezultatul lucrărilor consacrate studierii proceselor fizico-chimice în realizarea emulsiei. Acestea au permis producerea unei emulsii cu distribuţie granulometrică optimizată. Inovaţia a constat în utilizarea unui montaj particular, dispersia fiind menţinută în continuu sub presiune înaltă. Emulsiile de bitum astfel obţinute sunt utilizate ca grunduri superficiale cu scopul impermeabilizării şoselelor sau îmbunătăţirii aderenţei acesteia, sub formă de acoperiri la rece(pentru construcţie şi reparaţii) cu performanţe apropiate de acoperirile la cald, dar cu un consum de energie redus.
Din producţia totală de bitum din Franţa, 90% se utilizează pentru şosele, iar restul pentru etanşeizări (acoperişuri, lucrări de artă, acoperiri de conducte ca şi etanşeizarea pilelor electrice etc).
Importanţa bitumului este în creştere, deoarece traficul greu a crescut de 1,6 ori în ultimii 10 ani, în timp ce creşterea căilor rutiere nu a cunoscut o astfel de dezvoltare, de unde o mai mare solicitare pentru şoselele şi autostrăzile existente. De aceea s-a mărit exigenţa în ceea ce priveşte securitatea, confortul, vizibilitatea şi diminuarea zgomotului.
Toate exigenţele pot fi satisfăcute cu acoperiri rutiere din ce în ce mai performante.
De aceea eforturilor de cercetare şi dezvoltare ale companiei ESSO la Mont Saint-Aignan au crescut. Echipa este de 30 persoane, iar bugetul de funcţionare este de 26 mil. FF /an.
Consumul francez de bitumuri este de ordinul 3 mil.t/an, apropiat de cel din Marea Britanie, Germania şi Italia. În 1991 s-au consumat în Franţa 2,7 mil.t pentru sectorul "drumuri" produsul a fost utilizat la construirea a 250 km autostrăzi şi întreţinerea a 110 000 km drumuri. Partea companiei ESSO pe acestă piaţă este de 15%. ESSO produce 580 000 t bitum în două rafinării ale sale din Franţa: Port-Jérôme şi Fos. Vechea rafinărie din Bordeaux a fost transformată în depozit de bitum, aprovizionarea realizându-se cu vaporul, de la rafinăria Port-Jérôme.
O parte din această producţie este transformată în emulsie în 17 uzine. De fapt, ESSO este singura companie petrolieră franceză care fabrică aceste emulsii. Între 1990 şi 1991, vânzările de bitum ale companiei ESSO au crescut cu 18%, datorită în special exporturilor (spre Spania şi ţările africane).
Din 450 000 t vândute în Franţa în 1991, 65 000 t au fost sub formă de emulsii.
Clienţii privilegiaţi ai companiei ESSO în Franţa sunt societăţile rutiere : Viafrance, Beugnet, Cochery Bourdin Chaussé, Screg.
Cifra de afaceri a companiei ESSO Bitumes era de - 500 mil.F în 1991. Preţul polimerilor este între 10 şi 15 ori mai mare faţă de preţul bitumului, dar liantul nu reprezintă decât 10% din preţul şoselei. Preţurile unui metru liniar de autostradă sunt: 25 000 - 30 000 F în zonă de câmpie şi teren plat, 100 000 F în zone de munte şi 300 000 - 400 000 F în zonă urbană. Grupul Exxon produce, în aceeaşi măsură, bitum şi în alte rafinării europene: Fawley (Marea Britanie), Anvers(Belgia), Karlsruhe şi Ingolstadt(Germania), Valloy(Norvegia), Trecate şi Augusta (Italia).
Recent a fost creată o coordonare europeană cu sediul la Paris, ale cărei obiective sunt : aprovizionarea clienţilor de la centrele cele mai potrivite din punct de vedere economic, crearea unei veritabile imagini de marcă europeană pornind de la produsele europene; un al treilea obiectiv intrarea în contact cu pieţele noi (în special cu ţările din Europa centrală şi de est).
În afară de Franţa, pentru emulsii, există deja o uzină la Birmingham(Marea Britanie) şi o alta este prevăzută lângă Trecate (Italia).

Pétrole Informations, ian/feb, 1993, p.38

L.P.

O nouă fibră celulozică dezvoltată de compania Courtaulds

Fibra celulozică "Tencel"a fost lansată oficial pe piaţă la sfârşitul anului 1992, dar primele teste de marketing au fost realizate cu doi ani în urmă în Japonia.
Este considerată o invenţie, prima după 30 ani în sectorul foarte concurenţial din domeniul fibrelor chimice.
Fibra Tencel care, după termenul generic, face parte din grupul de produse Lyocell, este o fibră celulozică

obţinută din celuloză de lemn şi filată în mediu de solvent. Dezvoltat de compania Courtaulds de aproximativ 14 ani, procedeul cuprinde utilizarea, în prezent, a unui solvent de tip oxid de amină care este recirculat în totalitate, ceea ce face ca tehnologia de producere să fie mult mai puţin poluantă faţă de cea utilizată în producerea mătăsii viscozice care utilizează sulfură de carbon şi trece prin faza xantogenat.
Un alt avantaj al procedeului cu solvent este şi faptul că degradează mult mai puţină celuloză conservând un grad de polimerizare de 500-600 faţă de 200 în cazul mătăsii viscozice. Fibra obţinută are proprietăţi mecanice mult superioare, care se menţin în mediu umed şi se apropie de cele ale fibrelor poliesterice.
Astfel, procentul de absorbţie a umidităţii a fibrei Tencel este înalt (65% faţă de 50% pentru bumbac şi 3 % pentru poliester), ceea ce îi conferă un deosebit confort la utilizare. De asemenea, Tencel poate fi obţinut cu diferite tuşeuri, ca de exemplu, cel al mătăsii naturale sau a bumbacului.
În plus se pretează la amestecuri cu alte fibre, ca de exemplu cu in, mătase naturală, caşmir etc.
La acelaşi denier (1,5), Tencel are o rezistenţă de 4,8-5,0 gm/den. faţă de 2,6-3,1 la viscoză; 2,4-2,9 la bumbac şi 4,8-6,0 la poliester, iar rezistenţa în stare umedă este de 4,2-4,6 gm/den. la Tencel faţă de 1,23-1,8 viscoza;3,1-3,6 bumbacul şi 4,8-6,0 polieterul.
Ansamblul programului Tencel reprezintă pentru Courtaulds o investiţie strategică de aproximativ 100 mil.£ din care 55 mil.£ pentru numai o singură uzină cu o capacitate de 20 000 t/an, recent inaugurată la Axis aproape de Mobile (Alabama), care apreciază dublarea capacităţii. Se prevede ca această activitate să genereze rapid o cifră de afaceri de 70 mil.$/an. De asemenea se prevede ca în anul 2000, producţia acestei fibre să atingă 100 000 t/an.

Informations Chimie, nr.346, mar. 1993 p.187

L.P

Dezvoltări în domeniul cablurilor supraconductoare

Filiala britanică a companiei Merck AG s-a asociat cu Bicc Cables Ltd. şi Penny & Giles Ltd. în cadrul unui consorţium, care are ca sarcină cercetarea şi dezvoltarea în domeniul cablurilor supraconductoare la temperatură înaltă, pe bază de cupraţi de bismut. Costul total al proiectului, parţial finanţat de ministerul britanic al comerţului şi industriei, depăşeşte 1 mil.£. Durata prevăzută este de doi ani. Într-o primă etapă se studiază fezabilitatea benzii de mare lungime (> 100 m) Bi 2223 ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$) care va fi studiată în legătură cu densitatea critică a curentului de peste 104A.cm^2 la 77K. Paralel, cercetările vor fi concentrate asupra materialelor Bi 2223 şi Bi2212 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) acoperite cu argint pentru optimizarea temperaturilor de tranziţie şi creşterea densităţii critice a curentului.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.187

L.P.

Un nou procedeu pe bază de plasmă pentru obţinerea acidului azotic

Compania Dreshen International (Massachussets) dezvoltă un procedeu pe bază de plasmă pentru sinteza acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot, pornind de la aer, apă şi energie electrică.
Tehnologia este o versiune îmbunătăţită a procedeului Birkeland-Eyde, cu arc electric utilizat în Norvegia până în 1940 şi abandonat datorită randamentului scăzut energetic.
Cu concentraţii în NO_x de 10-11% în gazul de conversie, de trei ori mai mari faţă de tehnica Birkeland, noul procedeu va fi competitiv până la costuri ale energiei electrice de 1,5 cenţi/kWh.
O instalaţie pilot, care va fi construită în colaborare cu Industrial Development Corp. din Africa de Sud, va fi constituită din cinci reactoare de 5 MW, care vor putea produce 59,6 t/zi HNO_3 (60%) şi 60 mil.Btu/h abur la presiune înaltă.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.189

L.P.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

CHIMENERG S.A.

Firma specializata in cercetare, proiectare in industria chimica

Societatea Comerciala CHIMENERG S.A.

Craiova. Drumul E70 km 6
Tel/Fax (40) 094/185370
(40) 094/182054

Ofera celor interesati urmatoarele servicii:

- *Proiecte de instalatii tehnologice dupa tehnologii proprii sau puse la dispozitie de beneficiari.*

- *Proiecte de utilaje pentru diverse presiuni si temperaturi.*

- *Efectuarea de cercetari si elaborarea de tehnologii noi .*

- *Testarea ingrasamintelor noi in casa de vegetatie autorizata de Ministerul Agriculturii si Academia de Stiinte Agricole.*

- *Proiecte de modernizare pentru instalatii existente sau reprofilarea lor pentru alte produse.*

- *Pentru proiectele de instalatii elaborate de societate se asigura constultanta si asistenta tehnica pe timpul executiei sau in exploatare.*

- *Se asigura la comanda asistenta tehnica si pentru alte instalatii in specificul societatii noastre.*

- *Executam lucrari de editare si tiparire pentru formulare, reviste, carti la preturi competitive.*

METTLER TOLEDO

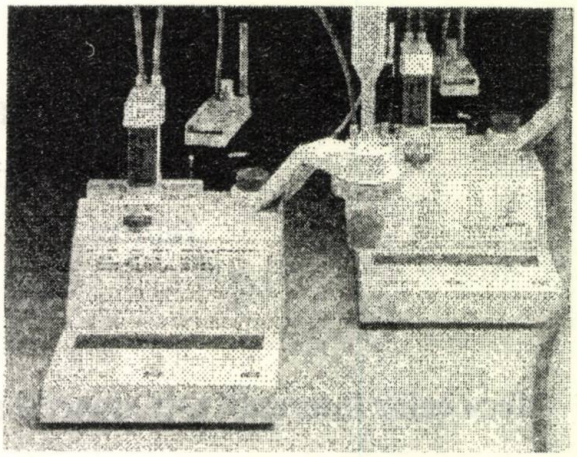
vã oferã

TITRATOARE

PRECIZIE ELVEȚIANĂ

- KARL FISCHER
- POTENȚIOMETRICE
- FOTOMETRICE
- VOLTAMETRICE
- CONDUCTOMETRICE

prin:



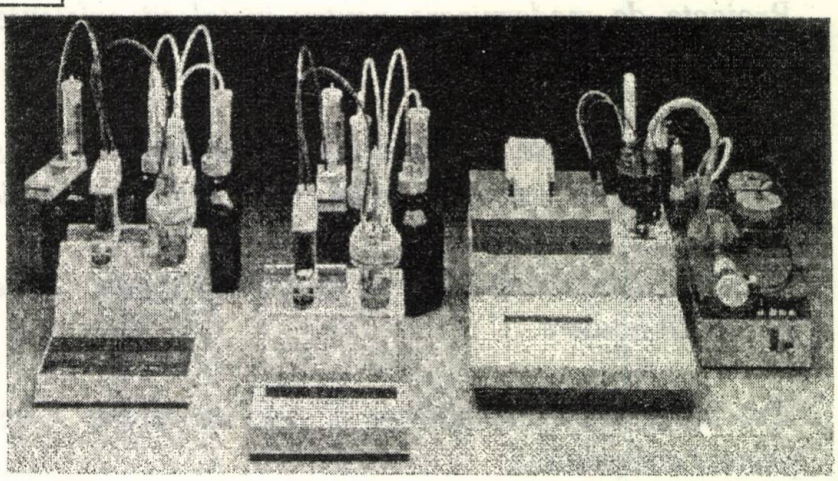
O.F. Systems srl

Str. Al. Serbãnescu
(fostã Bujorului)
Nr. 25, Bl. 7N, Et. 2
Sector 1, POB 52-5
BUCURESTI
ROMÂNIA

Tel: 40-1- 312 07 17
40-1- 312 70 69
40-1- 312 70 70
Fax: 40-1- 312 08 31

- Biurete interschimbabile, de volume diferite 1,5, 10 și 20 ml
- Rezoluție: 1/2000 din volumul biuretei = 0,5; 2,5 si 10 μl
- Acuratețe: mai bunã de 0,3% pentru consumul ≥30% din volumul biuretei
- Timp de umplere: aproximativ 20s
- Agitator magnetic cu reglare automatã a vitezei 0÷4000 rpm
- Pentru probe lichide si solide
- Conținutul de apã al probelor solide se poate determina cu ajutorul cuptoarelor de uscare METTLER DO 302 si DO 337. Puteți astfel rezolva problemele legate de substanțele care nu pot fi titrate direct, de exemplu:

- granule de materiale plastice care eliberează apa doar la temperaturi înalte
- substanțe care reacționează cu titrantul si deci falsificã rezultatele
- sub formã de fibre, paste, etc.



ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

PECO S.A.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

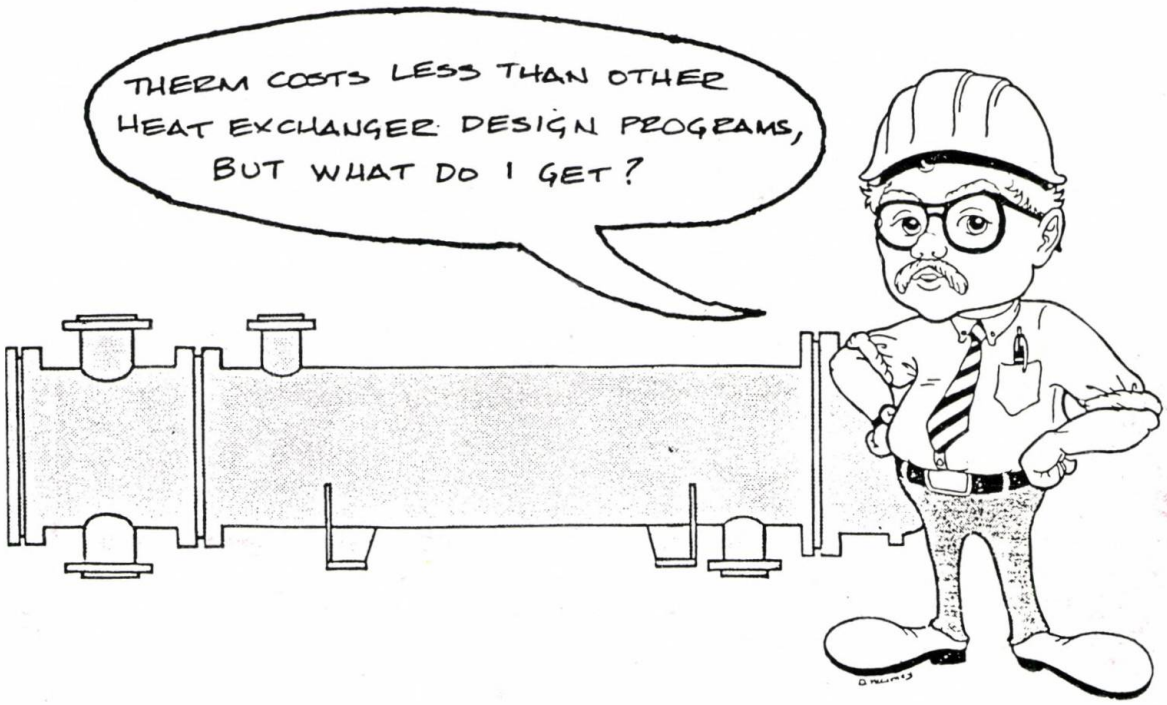
Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

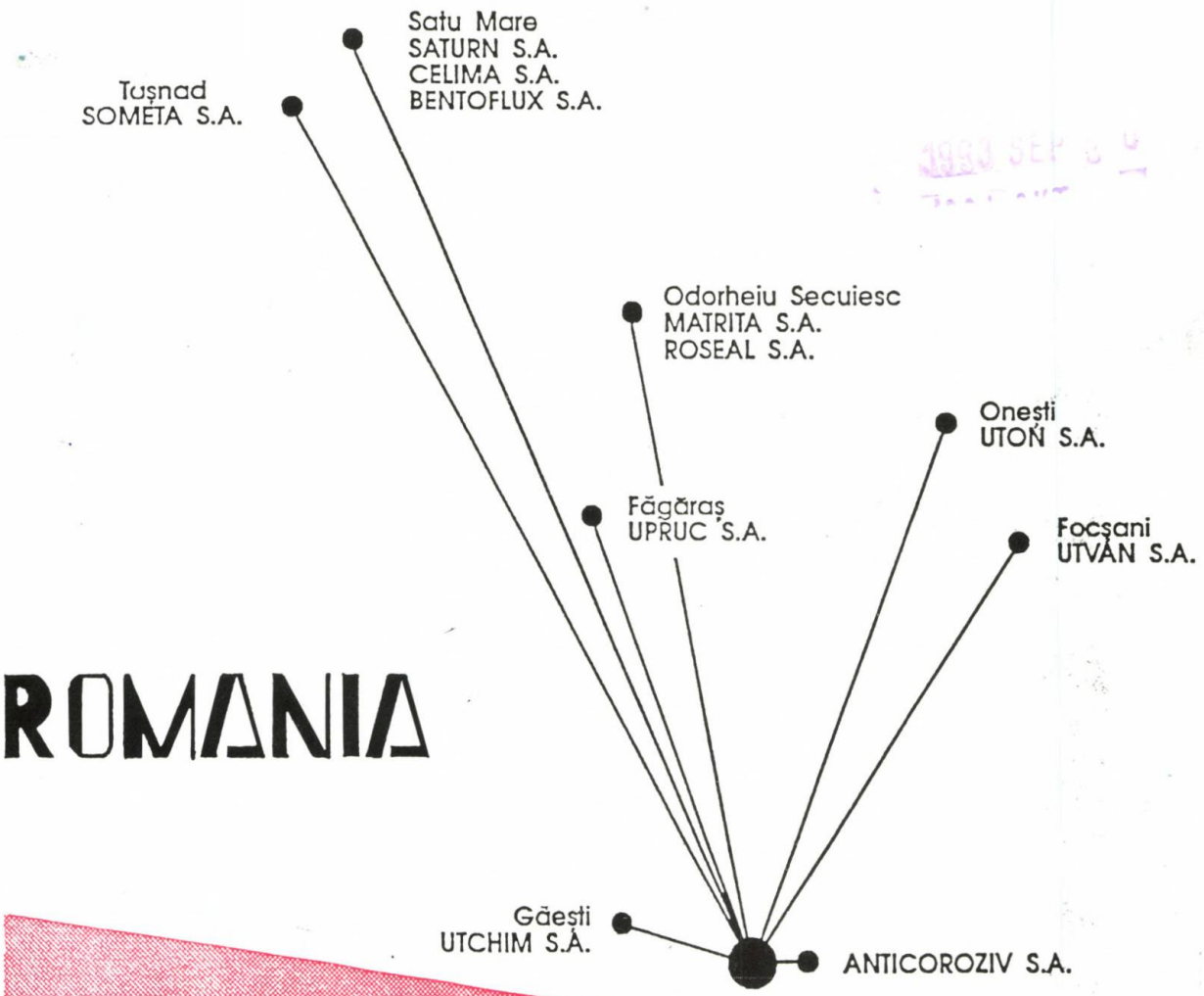


SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALĂ SOMUC S.A.

REGISTRUL COMERȚULUI J40/351/1991

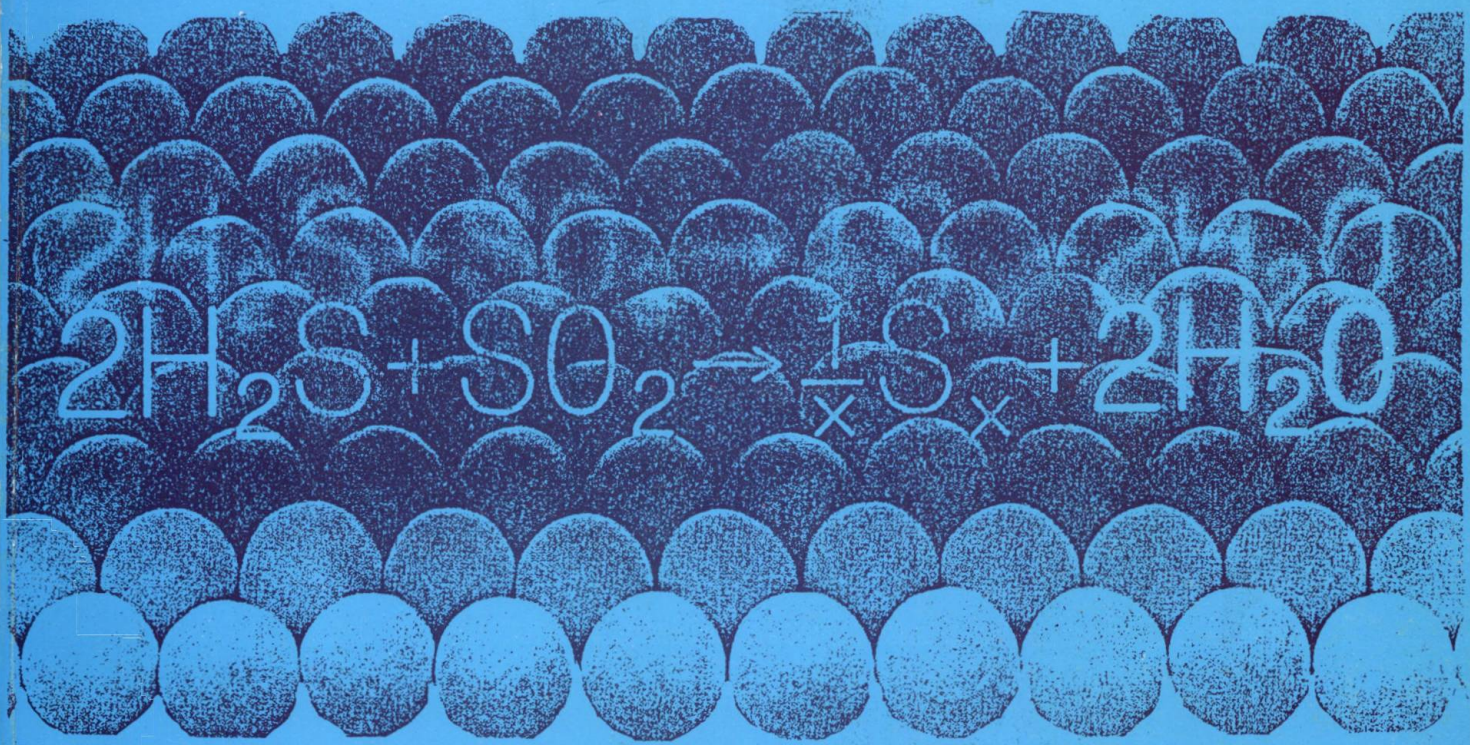
Un grup de producători experimentați, asociați ai firmei SOMUC S.A. București, în producerea și desfacerea de utilaje și echipamente pentru industria chimică, petrochimică și alimentară, vă propune o gamă largă de servicii.
Punem la dispoziția dv. întregul ansamblu al posibilităților noastre.
Produsele noastre au fost solicitate și achiziționate în vederea realizării unor investiții în Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastră cuprinde o gamă largă de produse executate atit în concepție proprie, cît și după documentații tehnice furnizate de beneficiar.



BUCUREȘTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
Telefon: 6305420 Fax: 3129075 Telex: 11607

E 1446

septembrie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(9) - 1993

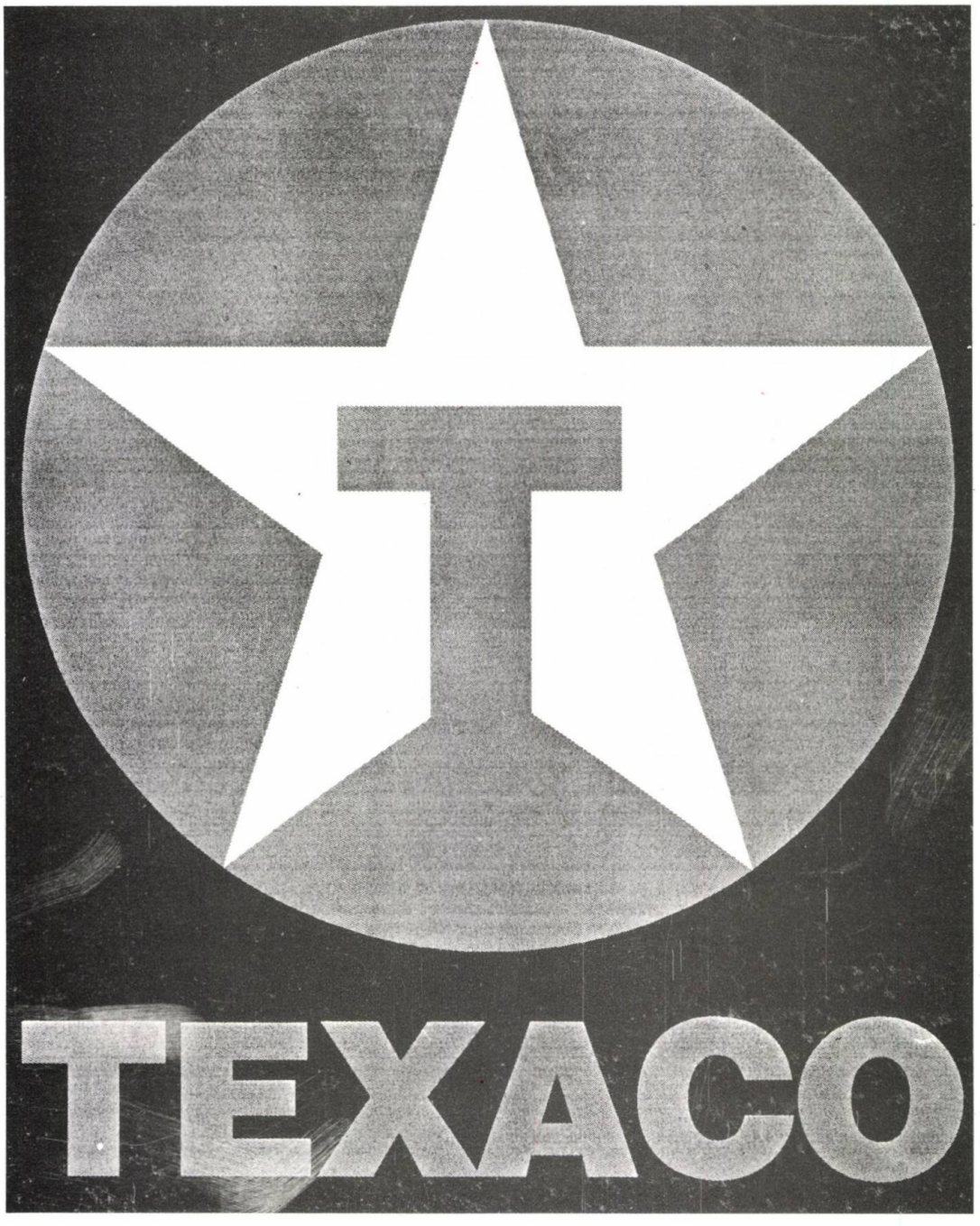


CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

9 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATĂ IN ANUL 1949



Uleiul de încredere

LUBRIFIANŢI ŞI PRODUSE SPECIALE PENTRU MOTOARE ŞI INDUSTRIE

prin

INTERAKO S.R.L.

Adresa: Strada Aviator Zorileanu 26, sector 1, Bucureşti
Telefon: 3124535; 666 43 71; 666 29 61. Fax: 312 45 34

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

septembrie 1993
vol. 44, pag. 781-862
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(9)781-862(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN,FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU,IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ(redactor şef); DOINA BARBOS(redactor de rubrică)

9

I.STANCIU, L.PAPAHAGI, R.AVRAM, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU şi D.SAVU	785-788	Factori cinetici în procesul de sulfoxidare fotochimică a hidrocarburilor n-parafinice
C.ONISCU, G.ALEXANDRESCU, M.HOLERCĂ şi C.HOLERCĂ	789-794	Modelarea procesului de extracţie a Rutozidului din boboci de Sophora Japonica
M. TEODORESCU şi I.SITARU	795-799	Studiul unor catalizatori de metanizare prin metoda termodesorbţiei programate
I.N. TODEA şi R.Z.TUDOSE	800-809	Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. VII. Corelaţii între înălţimea stratului de material, viteza de curgere a solidelor şi căderea de presiune
C.SAVII, T.P. TĂVALĂ, C.POPĂILĂ şi L.EREMIE	810-812	Sinteza unor pigmenţi anorganici termorezistenţi pe bază de cobalt.I. Studiul termogravimetric şi termodiferenţial al unor compoziţii din sistemul oxidic CoO - Al_2O_3 - Cr_2O_3
I.ŞERBAN, V.ŞERBAN şi A.NICOLAE	813-816	Combinaţii complexe ale cobaltului, nichelului şi cuprului cu N(5 - formilvaniliden) α aminopiridina
R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC şi V.ASANDULUI	817-822	Transferul de masă al oxigenului în bioreactoare cu agitare mecanică. II. Transferul de masă al oxigenului în lichide vâscoase nenewtoniene
E.HOPÂRTEAN şi M.HORN	823-829	Metodă de determinare potenţiometrică a aluminiului în oţeluri înalt aliate
M.V.POPA, C.CIMPOERU, O.IOACHIMESCU şi G.BEIZADEA	830-837	Studiul asupra coroziunii ţevilor de oţel ale unui evaporator din industria zahărului
V.V. JINESCU şi C.C.TACĂ	838-844	Forţele care solicită dispozitivele de amestecare rotative
SCURTE COMUNICĂRI		
R.M.ION şi A.STIRBEŢ	845-846	Noi aspecte privind reacţia de fotodegradare a tetrafeniliporfinatului de magneziu

Biotehnologie 847 • Conjunctură economică 853 • Cronică 794• Documentare 858
Informaţii tehnico-ştiinţifice 856 •

CONTENTS

I.STANCIU. L.PAPAHAGI, R.AVRAM, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU , D.SAVU
Kinetic Factors in the n- Paraffin Hydrocarbons Photochemical Sulphoxidation 785

C.ONISCU, G.ALEXANDRESCU, M.HOLERCĂ , C.HOLERCĂ
Modelling the Process for Rutozide Extraction from Sophora Japonica Buds 789

M. TEODORESCU , I.SITARU
Study concerning Some Methanation Catalysts by Programmed Thermodesorption 795

I.N. TODEA şi R.Z.TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact.VII. Correlation between the Material Layer Height, Solids Flow-Rate and Pressure Drop 800

C.SAVII, T.P. TĂVALĂ, C.POPĂILĂ , L.EREMIE
Cobalt-Based Thermoresistant Organic Pigments Synthesis. I. Thermogravimetric and Thermodifferential Study of Certain Compositions in the CoO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 Oxydic System 810

I.ŞERBAN, V.ŞERBAN , A.NICOLAE
Cobalt, Nickel and Copper Complex Combinations with N(5 - Formylvanillin) α aminopyridine 813

R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC , V.ASANDULUI
Oxygen Mass- Transfer in Bioreactors with Mechanical Stirring. II. Oxygen Mass-Transfer in non-Newtonian Viscous Liquids 817

E.HOPÂRTEAN , M.HORN
Potentiometric Method for Aluminium dtermination in the High Alloyed Steel 823

M.V.POPA, C.CIMPOERU, O.IOACHIMESCU , G.BEIZADEA
Study Concerning the Steel: Tubs Corrosion in a Sugar Industry Evaporation 830

V.V. JINESCU , C.C.TACĂ
Stresses Acting upon Rotating Mixing Devices 838

SHORT COMMUNICATIONS

R.M.ION , A.STIRBEŢ
Some New Aspects Concerning the Magnesium Tetraphenyl-phosphinate Photodegradation Reaction 845

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I.STANCIU. L.PAPAHAGI, R.AVRAM, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU , D.SAVU
Facteurs cinétiques au processus de sulfoxydation photochimique des hydrocarbures n- parafiniques 785

C.ONISCU, G.ALEXANDRESCU, M.HOLERCĂ , C.HOLERCĂ
Modelage du processus d'extraction du Ruthoside des boutons de Sophora Japonica 789

M. TEODORESCU , I.SITARU
Etude de quelques catalyseurs de méthanisation par la méthode de thermodésorbtion programée 795

I.N. TODEA , R.Z.TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel. VII. Corrélations entre la hauteur de la couche de matériel, la vitesse de l' écoulement des solides et la chute de pression 800

C.SAVII, T.P. TĂVALĂ, C.POPĂILĂ , L.EREMIA
Synthèse de quelques pigments inorganiques thermorésistants à base de cobalt.I. Etude thermogravimétrique et thermodifférentielle de quelques compositions du système oxydique CoO - Al_2O_3 - Cr_2O_3 810

I.ŞERBAN, V.ŞERBAN , A.NICOLAE
Combinations complexes du cobalt, du nickel et du cuivre à N(5 - formylevanilidène) α aminopyridine 813

R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC , V.ASANDULUI
Transfert de masse de l'oxygène en bioréacteurs à agitation mécanique. II. Transfert de masse de l'oxygene en liquides visqueux nonnewtoniens 817

E.HOPÂRTEAN , M.HORN
Methodes de détermination potentiométrique de l'aluminium en aciers hautement alliés 823

M.V.POPA, C.CIMPOERU, O.IOACHIMESCU , G.BEIZADEA
Etude sur la corrosion des tuyaux en acier d'un évaporateur de l'industrie du sucre 830

V.V. JINESCU , C.C.TACĂ
Forces qui sollicitent les dispositifs de mélangeage rotatifs 838

BRÈVES COMMUNICATIONS

R.M.ION , A.STIRBEŢ
Nouvels aspects concernant la réaction de photodégradation du tetraphénylporfinate de magnésium 845

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

I.STANCIU. L.PAPAHAGI, R.AVRAM, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU , D.SAVU
Kinetische Faktoren im Prozess der photochemischen Schwefeloxydationreaktion der n-paraffinischen Kohlenwasserstoffe 785

C.ONISCU, G.ALEXANDRESCU, M.HOLERCĂ , C.HOLERCĂ
Modellierung des Prozesses zur Extraktion des Ruthosids aus Knospen von Sophora Japonica 789

M. TEODORESCU , I.SITARU
Studium betreffend einige Methanisierungskatalysatoren anhand der Metode der programmierten Thermoadsorbtion 795

I.N. TODEA , R.Z.TUDOSE
Ununterbrochene Übertragung zum Wirbelschichtzustand mit Differentioalkontakt.VII. Korrelation zwischen Höhe des Materials, Fliessgeschwindigkeit der Feststoffe und Druckverminderung 800

C.SAVII, T.P. TĂVALĂ, C.POPĂILĂ , L.EREMIE
Synthese einiger anorganischer, wärmebeständiger Pigmente auf Grund von Kobalt.1. Thermogravimertisches und thermodifferentiales Studium betreffend einige Verbindungen im oxydischen System CoO - Al_2O_3 - Cr_2O_3 810

I.ŞERBAN, V.ŞERBAN , A.NICOLAE
Komplexe Verbindungen des Kobalts, Nickels und Kupfers mit N(5- Formylvaniliden) α- Aminpyridin 813

R.ROMAN, M.GAVRILESCU, A.SAUCIUC , V.ASANDULUI
Massenübertragung des Sauerstoffs in Bioreaktoren mit mechanischem Rührwerk.11. Massenübertagung des Sauerstoffs in Zähe, nichtnewtonische Flüssigkeiten 817

E.HOPÂRTEAN , M.HORN
Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung des Aluminims in chochlegierten Stählen 823

M.V.POPA, C.CIMPOERU, O.IOACHIMESCU , G.BEIZADEA
Studium bettrefend die Korrosion der Stahlrohre eines Verdampfers, welcher in der Zuckerindustrie eingesetzt wird 830

V.V. JINESCU , C.C.TACĂ
Kräfte welche die rotativen Mischgeräte ansprechen 838

KURZBERICHTE

R.M.ION , A.STIRBEŢ
Neue Gesichtspunkte bettrefend die Photodegradationsreaktion des Magnesiumtetraphenylporfirinats 845

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И.СТАНЧЮ,Л.ПАПАХАДЖИ,Р.АВРАМ, И.ДУЦЭ, К.КРИСТЕСКУ, Д.САВУ
Кинетические факторы в процессе фотохимического сульфоокисления н-парафиновых углеводородов 785

К.ОНИСКУ,Г.АЛЕКСАНДРЕСКУ,М.ХОЛЕРКЭ, К.ХОЛЕРКЭ
Моделирование процесса экстракции Рутозида из почек Sophora Japonica 789

М.ТЕОДОРЕСКУ,И.СИТАРУ
Исследование некоторых метанированных катализаторов програмированным термодесорбированным методом 795

И.Н.ТОДЯ,Р.З.ТУДОСЕ
Непрерывное сжижение с дифференциальным контактом. VII.Взаимоотношения между высотой материального слоя,скоростью течения твёрдых тел и падением давления 800

К.САВИЙ,Т.П.ТЭВАЛЭ, К.ПОПЭИЛЭ, Л.ЕРЕМИЕ
Синтез некоторых термостойких неорганических пигментов на основе кобальта. I.Термогравиметрическое и термодифференциальное исследование некоторых составов окисловой системы $CaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ 810

И.ШЕРБАН,В.ШЕРБАН,А.НИКОЛАЕ
Комплексные соединения кобальта,никеля и меди с N(5-формилванилиден) α-аминопиридин 813

Р.РОМАН,М.ГАВРИЛЕСКУ,А.САУЧЮК,А.АСАНДУЛУЙ
Массообмен кислорода в биореакторах с механическим смешением. II.Массообмен кислорода в вязких неньютоновских жидкостях 817

Е.ХОПЫРТЯН,М.ХОРН
Метод потенциометрического определения алюминия в высоколегированных сталях 823

М.В.ПОПА,К.ЧИМПОЕРУ,О.ЙОАКИМЕСКУ,Г.БЕИЗАДЯ
Исследование коррозии у стальных трубов испарителя в сахарной промышленности 830

В.В.ЖИНЕСКУ,К.К.ТАКЭ
Воздейственные силы у вращательных смесительных приборов Краткие сообщения 838

Р.М.ИОН,А.СТИРБЕТ
Новые аспекты фотодеградационной реакции тетрафенилпорфината магния 845

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

IULIAN STANCIU
LAMBRACHE PAPAHAGI
RADU AVRAM
ILEANA DUŢĂ
CONSTANTIN CRISTESCU
DUMITRU SAVU

Factori cinetici în procesul de sulfoxidare fotochimică a hidrocarburilor n-parafinice

C.Z. : 541.128

Considering the geometrical and radiating parameters of the photochemical system influencing, the sulphoxidation reaction kinetics, this paper is meant at establishing a relationship between the sulphonic acids quantity and the radiation density, the decisive process parameter, as well as the relationship governing the variation between the quantic yield and the radiation density. These elements may afford the reactor dimensions optimization in order to get a maximum productivity and optimum values of the quantic yield.

Procesele chimice desfăşurate sub influenţa radiaţiilor electromagnetice reprezintă un capitol aparte în cadrul general al reacţiilor chimice şi fac obiectul unei discipline - fotochimia.

Reacţia de sulfoxidare a n-parafinelor nu este realizabilă decât pe cale fotochimică şi constă din atacul direct şi simultan al bioxidului de sulf şi oxigenului asupra moleculei n-parafinice, la temperaturi coborâte, sub influenţa unei radiaţii electromagnetice incidente, cu o lungime de undă cuprinsă în domeniul ultraviolet apropiat (250-340 nm).

Reacţia decurge prin mecanism radicalic [1-7], faza de iniţiere fiind asistată de specia excitată energetic a moleculei de bioxid de sulf. Energia stării excitate atinge 95 Kcal/mol, valoare suficientă pentru ruperea legăturii carbon-hidrogen din molecula n-parafinei, în urma căreia apar radicali de hidrocarbură.

În stabilirea cineticii reacţiei de sulfoxidare fotochimică este necesară examinarea parametrilor geometrici şi radiativi ai sistemului fotochimic. Dintre cele două categorii, factorii geometrici sunt direct măsurabili. Din rândul factorilor radiativi menţionăm : fluxul radiant absorbit de sistemul de reacţie (a cărui mărime defineşte randamentul cuantic) şi coeficientul de extincţie (cm^{-1}) care descrie comportarea sistemului din punct de vedere optic. Aceşti parametri nu sunt măsurabili direct în cursul reacţiei de sulfoxidare. Singurul parametru măsurabil este densitatea de radiaţie la intrarea în spaţiul de reacţie I_0 (fotoni. gram/cm^2.h), determinabilă pe cale actinometrică şi dependentă de spectrul de emisie al sursei de ultraviolete.

Partea experimentală

Având în vedere caracterul parametrilor prezentaţi, scopul lucrării îl reprezintă : stabilirea unei relaţii între cantitatea de acizi sulfonici şi densitatea de radiaţie (I_0), parametrul de proces, care o influenţează, precum şi relaţia de variaţie între randamentul cuantic şi densitatea de radiaţie.

În figura 1 este prezentat, schematic, în secţiune, fotoreactorul experimental care este de tip heterogen (gaz-lichid) în contracurent. Sursa de radiaţii ultraviolete este plasată axial într-un tub din sticlă "Uviol", emite în domeniul 270-340 nm, are un flux radiant efectiv de 25 W şi o emisie de circa $4,5\text{-}6.10^{19}$ fotoni/s.

Ing. IULIAN STANCIU, ICECHIM - Bucureşti
Dr.ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, dr.ing.RADU AVRAM, subing.ILEANA DUŢĂ, tehn. CONSTANTIN CRISTESCU şi dr.ing. DUMITRU SAVU, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

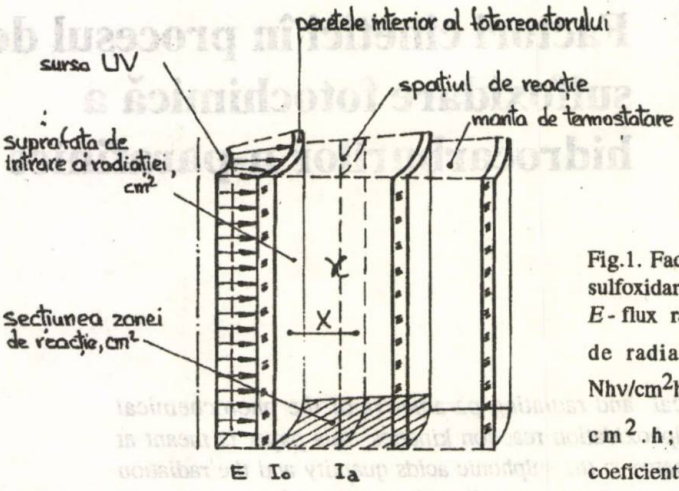


Fig.1. Factorii geometrici şi radiativi ai procesului de sulfoxidare (secţiune în fotoreactor) : E - flux radiant total al sursei UV, Nhν/h ; I_0- densitatea de radiaţie la intrarea în spaţiul de reacţie, Nhν/cm^{2}h; I_a-fluxul radiant absorbit la distanţa x, Nhν/cm^2.h; x - coordonata de lungime, cm ; æ - coeficientul de extincţie al mediului, cm^{-1}.

Viteza de formare a produsului de reacţie, acizii sulfonici, poate fi descrisă prin relaţia :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_L = \beta$$

unde β este un factor cinetic, funcţie de concentraţiile reactanţilor C_i, temperatura T şi alte condiţii (agitare).

Pentru procesul fotochimic se introduce şi influenţa iradierii, respectiv factorul exponenţial I_a^n, unde I_a este fluxul radiant absorbit efectiv în reacţie, pe oră şi unitate de volum de reacţie. În acest caz viteza locală a procesului de sulfoxidare fotochimică devine :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right) = \beta \cdot I_a^n$$

Factorul exponenţial n reprezintă ordinul local de reacţie.
I_a local reprezintă variaţia intensităţii fluxului cuantic incident I la distanţa x de peretele tubului lămpii UV. Coordonata x defineşte locul reacţiei şi reprezintă coordonata de lungime pe direcţia de radiaţie. În acest caz :

$$I_a = -\frac{dI}{dx}$$

Având în vedere scăderea valorii I_a odată cu creşterea valorii lui x, se poate defini o viteză medie de reacţie :

$$V_M = \left(\frac{dP}{dt}\right)_M = \frac{1}{x}\int_0^x \left(\frac{dP}{dt}\right)_L dx = \frac{1}{x}\int_0^x \beta I_a^n dx$$

Pentru a găsi expresia valorii I_a a fluxului absorbit local la distanţa x, se face apel la legea Lambert-Beer :

$$I_{(x)} = I_0 e^{-æx}$$

unde :

æ (cm^{-1}) este coeficientul de extincţie molară a mediului.

Dependenţa I_a - I_0, în care I_0 este măsurabilă actinometric, se poate descrie prin derivarea lui $I_{(x)}$:

$$I_a = -\frac{dI(x)}{dx} = æ I_0 e^{-æx}$$

Rezultă viteza medie de reacţie :

$$v_M = \left(\frac{dP}{dt}\right)_M = \frac{1}{x}\int_0^x \beta I_a^n \, dx = \beta I_0^n \int_0^x (æ^{-æx})^n \, dx$$

Se propun următoarele simplificări pentru descrierea comportării reacţiei de sulfoxidare :

- reactorul fotochimic este cu agitare ideală, respectiv concentraţia este constantă în întreg spaţiul de reacţie şi nu mai depinde de condiţiile locale. Situaţia corespunde aproximativ celei reale, în care omogenitatea concentraţiei este asigurată de agitarea intensă prin barbotarea reactanţilor gazoşi ;

- mediul de reacţie este optic dens, absorbţia puternică a radiaţiei ducând la totala ei dispariţie, peste o anumită grosime de strat de reacţie. Măsurătorile efectuate pe cale spectrofotometrică au arătat că practic absorbţia fasciculului UV într-un strat de 1 cm grosime de hidrocarbură cu 0, 1% bioxid de sulf dizolvat este totală. Fenomenul este cu atât mai intens în reactor, unde concentraţia bioxidului de sulf depăşeşte 15%. În acest caz, valoarea extincţiei este foarte mare ($æ \to \infty$), iar $e^{-æx} \to 0$.

Viteza medie devine după integrare (x între 0 şi 1) :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_M = m = \frac{d[RSO_3H]}{dt} \beta æ^{n-1} I_0^n$$

Produsul $\beta æ^{n-1}$ este un factor geometric, notat cu a şi care se numeşte "factor cinetic global". Se poate scrie relaţia de tip general :

$$m = a \cdot I_0^n$$

corespunzătoare unei reacţii de ordin zero, deci care nu depinde de concentraţia reactanţilor.

Expresia este caracteristică oricărei reacţii fotochimice în medii puternic absorbante.Pentru reacţia de sulfoxidare termenii din relaţia de mai sus au semnificaţiile :

m este cantitatea de acizi sulfonici obţinută pe unitatea de suprafaţă de intrare a radiaţiei, $mol/cm^2.h$;

I_{0_2} - densitatea de radiaţie la intrarea în mediul de reacţie, $mol/cm^2 \cdot h$;

a - factor cinetic global, $(mol/cm^2 \cdot h)^{1-n}$

Pornind de la expresia de mai sus se poate defini şi randamentul cuantic :

$$\varphi = \frac{\text{număr molecule } RSO_3H \text{ formate}}{\text{număr cuante absorbite}} = \frac{m}{I_0} = \frac{a}{I_0^{1-n}}$$

Se poate utiliza astfel o relaţie de calcul a lui φ din mărimi măsurabile pentru orice serie de determinări la I_0 constant, fapt care reprezintă o înlesnire considerabilă, având în vedere dificultatea stabilirii valorilor prin măsurători actinometrice.

Ilustrarea experimentală este prezentată în figura 2. Rezultatele sunt stabilite în sulfoxidarea discontinuă a n-dodecanului pur, utilizând pentru iradiere lămpi tip TNN (Heraeus-Hanau). Ţinând cont de presupunerea privind agitarea ideală a reactorului, s-au variat valorile debitului de reactanţi gazoşi pentru a vedea influenţa agitării prin barbotare. Măsurătorile făcute asupra valorii cantităţii de acizi sulfonici m arată că aceasta creşte odată cu creşterea debitului de gaz, până la un domeniu optim, apoi scade încet, ca urmare a creşterii turbulenţei masei de reacţie, prin care speciile excitate energetic sunt scoase din zona activă a lămpii UV şi nu mai pot reacţiona în continuare.

Reprezentarea în coordonate logaritmice a variaţiei lui m în funcţie de densitatea de iradiere I_0 duce la trasarea unei familii de drepte, care în cazul ideal ar fi trebuit să fie paralele.

Expresiile, care redau alura dreptelor, corespund tipului general stabilit $m = aI_0^n$ şi depind puternic de încărcarea cu reactanţi gazoşi a secţiunii reactorului.

Se poate trage concluzia că mersul cineticii reacţiei este diferit din punct de vedere numeric pentru fiecare valoare a debitului specific de gaz, păstrând constanţi ceilalţi parametri.

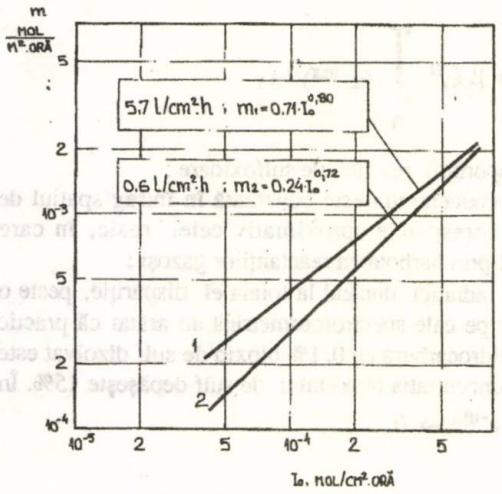


Fig.2.Relaţia $m = a \cdot I_0^n$ în sulfoxidarea fotochimică a *n*-dodecanului în funcţie de încărcarea secţiunii de reacţie (suprafaţa radiativă : cuarţ, 78 cm^2; surse UV - lămpi TNN 1539 şi 3089; temperatura = 25^0C; raport molar $SO_2/O_2 = 2/1$).

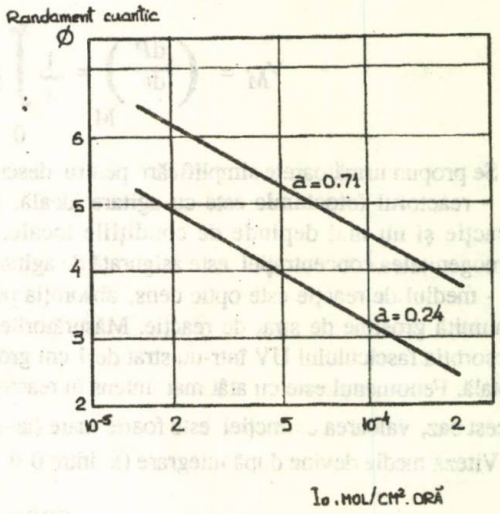


Fig.3. Dependenţa randamentului cuantic de densitatea de iradiere şi factorul cinetic global.

În figura 3 se prezintă grafic variaţia randamentului cuantic conform relaţiei $\varphi = f(a, I_0)$. Se observă că randamentul cuantic este cu atât mai mare cu cât densitatea de iradiere I_0 este mai mică, pentru valori ale lui $n < 1$. Scăderea lui φ odată cu creşterea I_0 este ilustrată de cele două drepte prezentate în grafic. În acelaşi timp φ creşte cu cât n este mai apropiat de 1, cu condiţia ca permanent $n < 1$.

Concluzii

Aspectele teoretice şi practice prezentate permit enunţarea următoarelor concluzii :

a) Cinetica reacţiei de sulfoxidare fotochimică poate fi descrisă de o relaţie liniară, simplă, între cantitatea de acizi sulfonici produsă şi densitatea de iradiere a mediului de reacţie;

b) Cantitatea de produs util este cu atât mai mare cu cât densitatea de iradiere este mai mică, sau cu cât suprafaţa de iradiere este mai mare. Există două posibilităţi de creştere a suprafeţei de intrare a radiaţiei : mărirea diametrului sau a lungimii tuburilor de protecţie ale lămpilor UV. Deoarece din motive legate de tehnica prelucrării cuarţului sau sticlei şi de rezistenţa mecanică a tuburilor, diametrul acestora nu poate depăşi o anumită valoare, rezultă că trebuie mărită lungimea tuburilor ;

c) Randamentul cuantic creşte odată cu scăderea densităţii de iradiere, în acelaşi sens cu creşterea randamentului în produs util (acizi monosulfonici) ;

d) Relaţia de liniaritate stabilă permite optimizarea dimensiunilor reactorului, pentru a se obţine productivităţi maxime, cât şi valori optime ale randamentului cuantic.

Bibliografie

1. GRAF, R., Liebigs Ann., **578**, 1952, p.72
2. HARTING, H., Chem., Ing. Tech., **20**, 1970, p.1241
3. ASINGER, F., Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasser stoffen, Akademie Verlag, Berlin, 1956
4. ASINGER, F., şi NAGATZ, H., J.Prakt., **2**, 1965, p.37
5. Brevet Germania, nr.2 480 266, 1981
6. GHERASIMOVA, V.V. şi GHERASIMOV, V.V., At.Energ., **66**, 1989, p.336
7. BRISKMAN, B.A. şi MILINCHUK, V.K., Khym.Vys.Energ., **23**, 1989, p.195

Intrat în redacţie : 3 IV 1991

CORNELIU ONISCU
GEORGETA ALEXANDRESCU
MARIAN HOLERCĂ
CARMEN HOLERCĂ

Modelarea procesului de extracţie a Rutozidului din boboci de Sophora Japonica

C.Z.: 615.31

This paper presents the results of the study concerning the Rutozide extraction from Sophora Japonica buds. The correlation between the extraction process performance and the factors influencing the process, i.e. temperature, duration and float ratio (alcohol mass / plant mass), was aimed at. A regression equation, describing the dependence between the process field and the above mentioned variables, was worked out and then the equal level curves, characteristic to the extraction performance for various variables values, were drawn.

Rutozidul este un factor cu acţiune vitaminică *P*, tonic şi trofic al capilarelor şi venelor. Datorită acţiunii sale de micşorare a permeabilităţii şi creştere a rezistenţei capilarelor este indicat în diateze hemoragice prin fragilitate capilară [1].

Din punct de vedere chimic este $5,7,3^1,4^1$ - tetrahidroxiflavonol -3 ramnoglucozid, cu masa moleculară M=664,59 şi formula structurală prezentată în figura 1.
Se prezintă ca o pulbere cristalină galbenă, fără miros şi fără gust. Solubilă în 20 părţi metanol, 400 părţi apă la 100°C, greu solubilă în alcool, insolubilă în cloroform şi eter [2].

Partea experimentală

Pulberea obţinută prin măcinarea bobocilor de Sophora Japonica este sitată la 0,6 mm^2, după care se supune procesului de extracţie cu metanol 98%.

Instalaţia de extracţie, redată în figura 2, este constituită dintr-un vas de extracţie din sticlă prevăzut cu manta, având capacitatea nominală de 1l. Vasul este echipat cu un sistem de agitare tip ancoră cu turaţie constantă la 100 rot/min; raportul dintre diametrul descris de braţele agitatorului şi diametrul interior al vasului de extracţie este de 0,9. Încălzirea este asigurată de un termostat de încălzire, ce vehiculează prin mantaua vasului apă caldă la temperatura de extracţie.

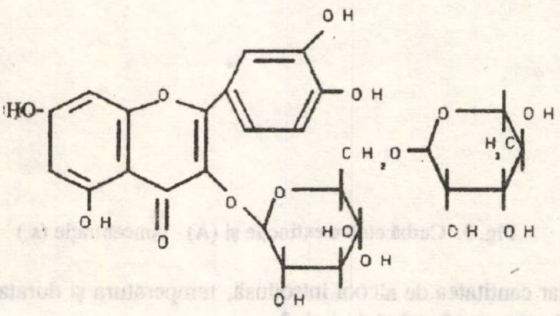


Fig. 1. 5, 7, 3^1, 4^1 - tetrahidroxi flavonol - 3 ramnoglucozid (Rutozid)

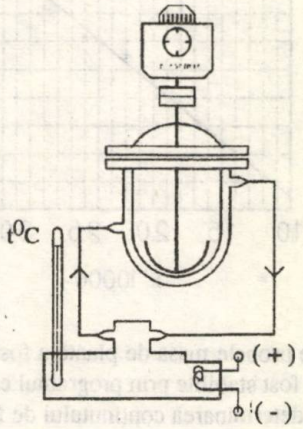


Fig. 2. Instalaţia experimentală de extracţie a Rutozidului din boboci de Sophora Japonica

Prof. dr. ing. CORNELIU ONISCU, farm. GEORGETA ALEXANDRESCU, ing. MARIAN HOLERCĂ şi ing. CARMEN HOLERCĂ, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

CODIFICAREA ŞI NIVELUL VARIABILELOR PENTRU PROCESUL DE EXTRACŢIE A RUTOZIDULUI DIN BOBOCI DE SOPHORA JAPONICA

Factor	Cod	Bază	Pas	Minim(-1)	Maxim(+1)
t	x_1	50°C	10	40	60
τ	x_2	3h	1,5	1,5	4,5
M	x_3	8g/g	3	5	11

Tabelul 2

MATRICEA DE PLANIFICARE A EXPERIMENTULUI

Nr. experim.	Factor codificat			Y_r, %
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	51,17
2	1	-1	-1	71,22
3	-1	1	-1	57,88
4	1	1	-1	69,03
5	-1	-1	1	51,45
6	1	-1	1	66,14
7	-1	1	1	71,01
8	1	1	1	68,61
9	0	0	0	53,43
10	0	0	0	53,43
11	0	0	0	53,43
12	0	0	0	53,43

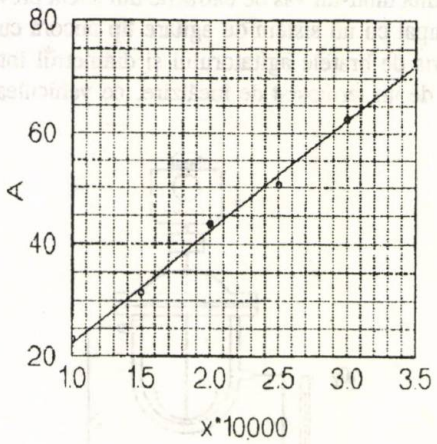


Fig. 3. Curbă etalon extincţie şi (A) - concentraţie (x)

În toate probele masa de plantă a fost de 25 g, iar cantitatea de alcool introdusă, temperatura şi durata extracţiei au fost stabilite prin programul experimental prezentat în tabelele 1 şi 2.

Pentru determinarea conţinutului de flavone extrase s-a utilizat analiza spectrofotometrică la 430 nm în cuve de 1 cm faţă de apă, prin raportare la curba etalon din figura 3, utilizând pentru complexare soluţie de acetat de sodiu 10% şi soluţie de clorură de aluminiu 2,5%.

Separarea Rutozidului din extractul flavonic obţinut se realizează prin cromatografie în strat subţire, utilizînd pentru adsorbţie plăci de silicagel 10/20 strat 0,35 activate şi ca developant amestec de acetat de etil-acid formic-apă în raport masic 10:2:3.

Determinarea cantitativă a Rutozidului se realizează astfel: porţiunile de adsorbant corespunzătoare Rutoziduului se aduc peste metanol, după care se centrifughează proba la 5000 rot/min timp de 10 min. Supernatantele obţinute se analizează folosind aceeaşi metodă spectrofotometrică prezentată anterior.

De asemeni, s-a determinat conţinutul total de flavone din Sophora Japonica, prin extracţie în metanol până la epuizarea plantei într-un aparat Sochslet, experiment ce a evidenţiat că trec în soluţie 56,666% din masa totală de plantă; în continuare performanţa procesului este exprimată prin raportare la acest procent.

Rezultate şi concluzii

Studiul modelării procesului de extracţie cu alcool metilic a Rutozidului din boboci de Sophora Japonica urmăreşte determinarea corelaţiei dintre performanţa procesului şi variabilele ce influenţează semnificativ obţinerea rentabilă a extractului total de flavone: temperatura de extracţie, durata de extracţie şi raportul de flotă (masă alcool/masă plantă).

In acest scop s-a abordat un program factorial de experimentare prin modificarea simultană a factorilor angajaţi în desfăşurarea procesului. Experimentarea factorială face posibilă estimarea efectelor parametrilor şi a interacţiunii dintre ei prin formularea ecuaţiei, care descrie performanţa procesului sub forma unui polinom [3].

O ecuaţie generală pentru acest proces are următoarea formă:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \qquad (1)$$

unde: Y este răspunsul (în acest caz randamentul pentru că nu există procese secundare);

b_j - coeficienţi de regresie;

x_1 - variabila cod corespunzătoare temperaturii;

x_2 - variabila cod corespunzătoare duratei de extracţie;

x_3 - variabila cod corespunzătoare raportului de flotă.

Valorile fiecărei variabile au fost selectate conform testelor preliminare şi în domeniul considerat ca fiind regiunea optimă pentru a realiza procesul de extracţie (tabelul 1).

Strategia experimentală adoptată pentru a estima suprafaţa de răspuns este un program central compus rotabil de ordinul 2 şi, în conformitate cu acesta, s-au obţinut valorile Y reprezentând răspunsul real al sistemului (tabelul 2).

Similitudinea valorilor obţinute pentru performanţa procesului la determinările din centrul programului indică faptul că metoda experimentală abordată este exactă şi precisă.

Pentru a găsi forma explicită a ecuaţiei (1) se calculează coeficienţii de regresie cu ajutorul relaţiilor (2), (3) şi (4).

$$b_0 = \bar{Y} \qquad (2)$$

$$b_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^{8} x^2_{ji}} \sum_{i=1}^{8} (x_{ji} \cdot Y_i) \qquad (3)$$

$$b_{jk} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{8} x^2_{ji} \cdot x^2_{ki}} \sum_{i=1}^{8} (x_{ji} \cdot x_{ki} \cdot Y_i) \qquad (4)$$

unde: i =1....8 este numărul de experimente.

j,k =1.....3 - numărul de variabile.

Valorile calculate ale coeficienţilor de regresie sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3
VALORILE COEFICIENŢILOR DE REGRESIE

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
0,63313	0,05436	0,03318	0,00988	-0,0342	-0,02363	0,02188

Tabelul 4
VALORILE CALCULATE (Y_c) ŞI REALE (Y)

Y_c	0,5114	0,7224	0,5890	0,6800	0,5247	0,6511	0,6998	0,6963
Y_r	0,5117	0,7122	0,5788	0,6903	0,5145	0,6614	0,7101	0,6861

Cu aceste valori ecuaţia (1) ia forma explicită (5):

$$Y_c = 0,63313 + 0,05436 \cdot x_1 + 0,03318 \cdot x_2 + 0,00988 \cdot x_3 - 0,03428 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,02363 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,02188 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5)$$

Valorile calculate Y_c sunt prezentate în tabelul 4, comparativ cu cele determinate experimental.

Limitele între care valorile Y_c oscilează în jurul valorilor experimentale pot fi determinate folosind testul Student [4] prin relaţia (6):

$$Y_c \pm t_\alpha \cdot \sqrt{S^2_{yx}} \quad (6)$$

In conformitate cu [4] şi [5], pentru un interval de încredere $\alpha = 0,05$ şi $\upsilon = 7$ grade de libertate, t_α are valoarea 2,365 şi s^2_{yx} se calculează cu relaţia:

$$S^2_{yx} = \frac{\sum_{i=1}^{8} (Y_i - Y_{ci})^2}{n - (k+1)} \quad (7)$$

unde: n este numărul de experimente;

k - numărul variabilelor independente din ecuaţia (5).

In aceste condiţii:

$$S^2_{yx} = 1,1977 \cdot 10^{-4} \quad (8)$$

iar limitele de variaţie ale unui Y_c în jurul valorilor Y sunt:

$$Y_c \pm 2,8327 \cdot 10^{-4} \quad (9)$$

Pentru a aprecia gradul de influenţă al factorilor luaţi în considerare asupra performanţei procesului s-a calculat coeficientul de corelaţie multiplă R, cu relaţia (10):

$$R = \sqrt{1 - \frac{S^2_{yx}}{S^2_y}} \quad (10)$$

în care S^2_y reprezintă dispersia valorilor individuale Y_i în jurul valorii medii Y şi se calculează cu relaţia (11):

$$S^2_y = \frac{1}{n - (k-1)} \cdot \sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2 \quad (11)$$

În aceste condiţii:

$$S^2_y = 0,00726 \quad (12)$$

$$R = 0,980296 \quad (13)$$

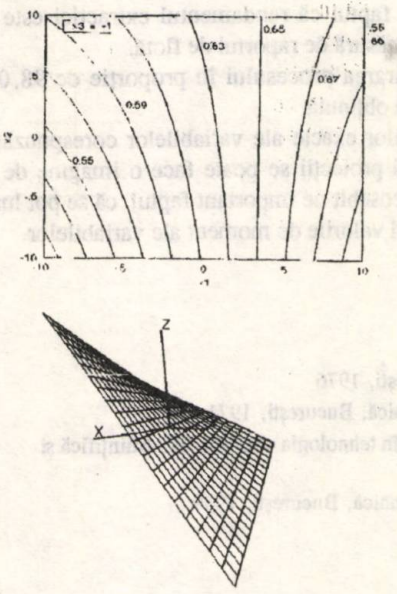


Fig. 4. Curbe de egal nivel şi reprezentarea spaţială a ecuaţiei de regresie pentru $x_3 = -1$

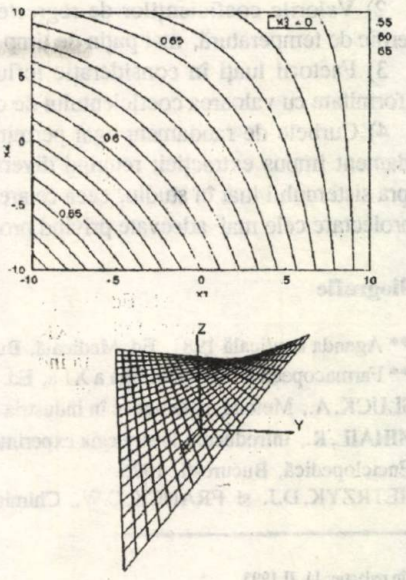


Fig. 5. Curbe de egal nivel şi reprezentarea spaţială a ecuaţiei de regresie pentru $x_3 = 0$

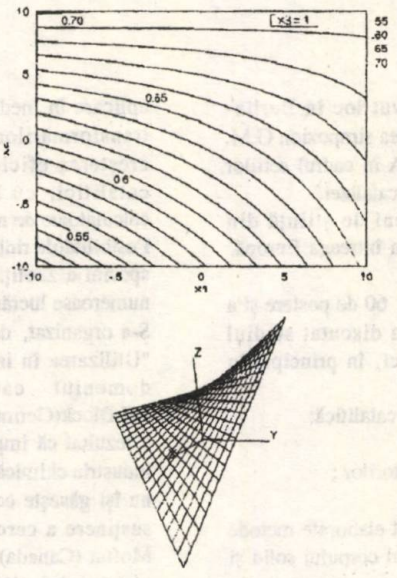


Fig. 6. Curbe de egal nivel şi reprezentarea spaţială a ecuaţiei de regresie pentru $x_3 = +1$

Explorarea suprafeţei de răspuns în domeniul acoperit de programul experimental, menţinând variabila M (raport de flotă, cod x_3) la trei nivele (-1, 0, +1), oferă reprezentările grafice ale ecuaţiei (5) prezentate, respectiv în figurile 4 - 6.

Concluzii

1) S-a determinat o ecuaţie ce descrie dependenţa între performanţa procesului de extracţie a Rutozidului din boboci de Sophora Japonica şi factorii ce influenţează procesul (temperatură, timp, raport de flotă).

2) Valorile coeficienţilor de regresie obţinuţi indică faptul că randamentul extracţiei este influenţat puternic de temperatură, mai puţin de timp şi doar în mică măsură de raportul de flotă.

3) Factorii luaţi în consideraţie influenţează desfăşurarea procesului în proporţie de 98,0296%, în conformitate cu valoarea coeficientului de corelaţie multiplă obţinută.

4) Curbele de randament egal permit stabilirea valorilor exacte ale variabilelor corespunzătoare unui randament impus extracţiei; reunind diversele intersecţii şi proiecţii se poate face o imagine de ansamblu asupra sistemului luat în studiu, ceea ce are drept rezultat deosebit de important faptul că se pot lua deciziile de proiectare cele mai adecvate privind procesul, cunoscând valorile de moment ale variabilelor.

Bibliografie

1. *** Agenda medicală 1981, Ed. Medicală, Bucureşti, 1981
2. *** Farmacopeea Romană, Ediţia a XI-a, Ed. Medicală, Bucureşti, 1976
3. GLUCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971
4. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentală cu aplicaţii în tehnologia chimică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976
5. PIETRZYK, D.J. şi FRANCK, C.W., Chimia analitică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989

Intrat în redacţie: 11 II 1993

cronică

În perioada 18-23 iulie 1993 a avut loc în Berlin-Spandau, Germania, " Al II-lea Doilea simpozion G.M. SCHWAB" organizat de DECHEMA în cadrul seriilor de conferinţe europene în domeniul catalizei.

Au participat peste 100 de oameni de ştiinţă din învăţământ, cercetare şi industrie din întreaga Europă, precum şi din S.U.A. şi Canada.

În cadrul celor 20 conferinţe plenare, 60 de postere şi a numeroaselor luări de cuvânt, s-a discutat stadiul actual, ştiinţific şi tehnic al catalizei, în principal în următoarele domenii :

- oxidarea selectivă şi hidrogenarea catalitică;
- cataliza pe zeoliţi ;
- caracterizarea complexă a catalizatorilor ;
- modelarea proceselor catalitice.

A rezultat că în ultimii ani au fost elaborate metode noi de înaltă tehnicitate pentru studiul corpului solid şi al suprafeţei catalizatorilor, care au permis aprofundarea rolului structurilor şi stărilor electronice şi stabilirea mecanismelor proceselor catalitice complexe. Într-un videofilm realizat de grupa de cercetare a prof. dr. J.H.Block de la Institutul Fritz Maber al Societăţii Max Planck din Berlin, s-a putut urmări dinamica moleculelor pe suprafaţa catalizatorilor.

Realizarea se bazează pe perfecţionarea microscopiei în câmp ionic, care permite măriri ale moleculelor şi structurilor de 100 milioane de ori. Această realizare deschide perspectiva vizualităţii directe a actului catalitic şi a transformărilor care se petrec pe suprafaţa catalizatorilor.

Au fost evidenţiate posibilităţile noi pe care le deschide cataliza chirală pentru obţinerea enantiomerilor cu aplicare în medicină, a electrocatalizei care, pe baza transformărilor electrochimice ne-faradice, duc la creşterea eficienţei catalizatorilor şi a senzorilor catalitici, cu largi utilizări în tehnică, inclusiv calculatoare de mare capacitate.

Posibilităţile ridicate de modificare a catalizatorilor şi în special a zeoliţilor au fost, de asemenea, relevate în numeroase lucrări prezentate.

S-a organizat, de asemenea, o masă rotundă cu tema : "Utilizarea în industrie a rezultatelor cercetărilor din domeniul catalizei", condusă de prof.dr. J.H.Block(Germania) şi prof. dr. B.Delmon. Din discuţii a rezultat că importanţa excepţională a catalizei pentru industria chimică, unde 90% din procese sunt catalitice, nu îşi găseşte ecou în suficientă măsură în politica de susţinere a cercetărilor din partea guvernelor. Prof. Moffat (Canada) a arătat că sunt două cauze principale ale acestei situaţii şi anume nerecunoaşterea în suficientă măsură a importanţei domeniului de către guvernanţi şi propaganda "verzilor" (partide ecologiste), care văd în catalizatori promotorii pentru fabricarea produselor de sinteză în general incriminate de aceştia.

Pe tot parcursul simpozionului s-a subliniat necesitatea cooperării multinaţionale în domeniul catalizei.

Din România au participat, la invitaţia DECHEMA : dr. ing. Gr. Pop (ZECASIN S.A.), dr. N.Ionescu şi dr. M.Căldăraru (Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române), care au prezentat două lucrări, primite cu interes. Lucrările au făcut parte din domenii reprezentative ale tematicii simpozionului şi anume cataliza pe zeoliţi şi oxidarea catalitică selectivă.

Grigore Pop

MIHAELA TEODORESCU
ION SITARU

Studiul unor catalizatori de metanizare prin metoda termodesorbţiei programate

C.Z.: 541.128

The catalysts Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 and $NiCo/Al_2O_3$, were studied by the temperature programmed desorption method. The influence of the time and temperature reduction was rendered evident, as well as that of surface adsorbed forms of hydrogen and carbon monoxide.

Prin metoda termodesorbţiei programate s-a efectuat un studiu al adsorbţiei hidrogenului pe catalizatori de tipul Ni/Al_2O_3 şi Co/Al_2O_3, precum şi al hidrogenului şi oxidului de carbon pe catalizatorul complet de tipul $NiCo/Al_2O_3$.

Datele de literatură referitoare la sistemele studiate sunt aparent contradictorii. Astfel, pentru catalizatorii de nichel au fost identificate de la una la patru forme de hidrogen chemosorbite pe suprafaţă cu energii de activare cuprinse între 2-26 kcal/mol [1-5], iar pentru cobalt între două şi cinci forme cu energii de activare diferite între 5-145 kcal/mol [6-9].

Diversitatea rezultatelor obţinute poate fi uşor explicată, dacă se ţine seama de următorii factori care influenţează rezultatele experimentale obţinute prin aplicarea metodei TDP:

- compoziţia şi modul de preparare al catalizatorilor;
- modul de pretratare al suprafeţei catalizatorilor şi în special temperatura şi gradul de reducere;
- condiţiile de lucru specifice metodei, cum ar fi: cantitatea de catalizator întrebuinţată în timpul măsurătorilor, viteza de încălzire a probelor, temperatura de adsorbţie a gazelor şi cantitatea de gaz adsorbită, sensibilitatea detectorului, granulaţia probelor, geometria reactorului, apariţia fenomenului de readsorbţie.

Partea experimentală

Măsurătorile TDP s-au efectuat într-o instalaţie de vid înalt, cuplată la un spectrometru de masă tip omegatron pentru determinarea presiunilor parţiale de gaz.

Celula de lucru este legată direct de lampa spectrometrului pentru determinarea cât mai precisă a gazelor desorbite atât din punct de vedere calitativ cât şi cantitativ. Cuptorul de încălzire al celulei este termoreglabil, temperatura putând fi termostatată, sau crescută cu o viteză constantă. În timpul măsurătorilor TDP s-a aplicat un program liniar de temperatură cu o viteză de creştere de 7^oC/min. Pentru fiecare probă studiată în celula de lucru s-a introdus aceeaşi cantitate de catalizator (1,2mg).

Probele au fost de fiecare dată mai întâi degazate la temperatura de 400° şi o presiune de 10^{-7} torr, apoi aduse la temperatura de reducere, respectiv 250° şi 400^oC. Reducerea s-a realizat în curent de hidrogen purificat la presiunea atmosferică timp de 2 sau 5h.

S-a trecut apoi la o nouă degazare timp de 5h la temperatura de 400^oC, după care probele au fost aduse la temperatura camerei la care s-a realizat adsorbţia gazului. Adsorbţia gazelor s-a efectuat de fiecare dată la aceeaşi doză ($6 \cdot 10^{-2}$L).

In continuare s-a îndepărtat excesul de gaz din instalaţie, proba menţinându-se la temperatura camerei. În această situaţie de pe suprafaţa de catalizator se pot desorbi formele reversibile slab legate, care în acest fel nu mai pot fi evidenţiate prin măsurători TDP.

S-a aplicat apoi programul liniar de creştere a temperaturii în domeniul $20\text{-}400^oC$, măsurîndu-se presiunile parţiale ale gazelor desorbite. Spectrul TDP este reprezentat cu ajutorul presiunilor parţiale de gaz (în u.r.) în funcţie de temperatură.

Dr. fiz. MIHAELA TEODORESCU şi dr. fiz. ION SITARU, Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.

Rezultate şi discuţii

Studiul desorbţiei hidrogenului de pe catalizatori de Co/Al_2O_3 şi Ni/Al_2O_3 prin metoda TDP

S-a urmărit efectul timpului de reducere şi al temperaturii de reducere asupra spectrului TDP al catalizatorilor de Co/Al_2O_3 şi Ni/Al_2O_3. Pentru catalizatorul Co/Al_2O_3 rezultatele sunt prezentate în figura 1, iar pentru catalizatorul Ni/Al_2O_3 în figura 2.

După cum se observă din figura 1, spectrul TDP al catalizatorului Co/Al_2O_3 redus timp de 2h la 250^oC nu prezintă nici un pic, ci numai o uşoară creştere a presiunii parţiale de hidrogen din instalaţie (curba 1). O reducere la aceeaşi temperatură timp de 7h nu conduce la obţinerea unor date mai semnificative, ci numai la o curbă cu acelaşi aspect, dar deplasată spre valori mai mari ale presiunii parţiale de hidrogen desorbit.

Rezultatele obţinute conduc la concluzia că reducerea catalizatorului la 250^oC nu este suficientă pentru o curăţire adecvată a suprafeţei de formele oxidice existente.

Reducerea catalizatorului de Co/Al_2O_3 la temperatura de 400^oC timp de 2 respectiv 7h, conduce la obţinerea unor spectre TDP de tipul celor reprezentate în figura 1 (curbele 2,3). Temperatura de reducere influenţează deci puternic aspectul curbelor TDP. Dacă reducerea la 200^oC nu evidenţiază clar picuri de termodesorbţie, reducerea la temperatura de 400^oC determină apariţia a două picuri. Mai mult, timpul de reducere influenţează spectrul TDP al probelor reduse la 400^oC. La un timp de reducere de 2h pentru picul de temperaturi coborâte se obţine o formă greu de diferenţiat spre 160^oC. Picul de temperaturi înalte corespunde

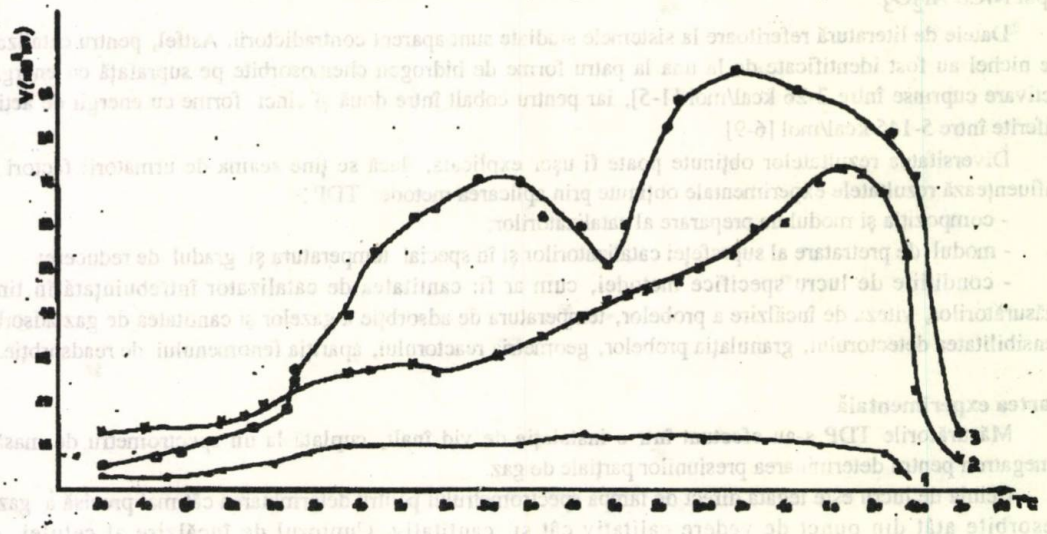


Fig. 1.Spectrul TDP al hidrogenului desorbit de pe catalizatorul de Co/Al_2O_3: *1* - • redus 2h la 250^oC; *2* -x redus 2h la 400^oC; *3* - o redus 7h la 400^oC

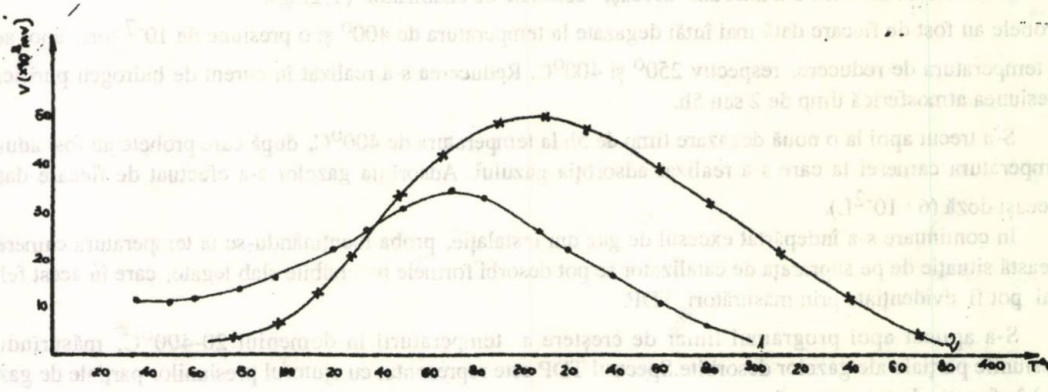


Fig. 2.Spectrul TDP al hidrogenului desorbit de pe catalizatorul de Ni/Al_2O_3: *1*- • la 250^oC; *2* - x redus la 400^oC

la 370°C. La un timp de reducere de 7h apar evident cele două forme de hidrogen desorbite de pe suprafaţă şi anume:forma α de temperaturi coborâte cu maximul corespunzător la 200°C şi forma β cu maximul la 320°C.

Considerând ariile mărginite de curbele de termodesorbţie proporţionale cu cantităţile de hidrogen desorbite, se observă că odată cu creşterea temperaturii şi a timpului de reducere, creşte cantitatea de hidrogen desorbită, atât sub forma α cât şi sub forma β.

În concluzie temperatura şi timpul de reducere influenţează comportamentul catalizatorului Co/Al_2O_3 atât din punct de vedere cantitativ, cât şi calitativ. Temperaturi ridicate şi timpi mari de reducere conduc la cantităţi desorbite mai mari şi la apariţia celor două forme distincte de hidrogen desorbite de pe suprafaţă.

În cazul catalizatorului Ni/Al_2O_3, rezultatele reprezentate în figura 2, arată existenţa unui maxim distinct care se obţine atât la reducerea catalizatorului la 250°C, cât şi la reducerea sa la 400°C. Temperatura maximului corespunzătoare unei reduceri la 250°C se plasează la 170°C, iar reducerea la 400°C deplasează picul la 210°C. Cantitatea de hidrogen desorbită în urma unei reduceri la 400°C este mai mare decât cea corespunzătoare unei reduceri la 250°C.

Se poate trage concluzia din rezultatele obţinute că suprafaţa catalizatorului de nichel este mai reductibilă decât a catalizatorului de cobalt, iar utilizarea concomitent a celor două metale depuse pe suport este determinată de micşorarea timpului şi a temperaturii de reducere.

Studiul desorbţiei hidrogenului de pe catalizatorul $NiCo/Al_2O_3$ prin metoda TDP.

Temperatura şi timpul de reducere influenţează spectrul TDP al catalizatorului de $NiCo/Al_2O_3$. Rezultatele obţinute în urma unei reduceri a catalizatorului timp de 2h la 250° sunt reprezentate în figura 3. După cum se vede din figură, curba TDP prezintă două maxime bine diferenţiate plasate la 140° respectiv 260°. În urma acestui tratament aplicat catalizatorului, picul de temperaturi coborâte corespunzător formei α de adsorbţie a hidrogenului este mai înalt decât picul de temperaturi înalte corespunzător formei β.

Reducerea catalizatorului la aceeaşi temperatură, dar un timp mai îndelungat (7h), conduce la rezultatele reprezentate în figura 4. In această situaţie cantitatea de hidrogen desorbită este mai mare, iar forma β este dominantă.

În concluzie se poate spune că la aceeaşi temperatură de reducere, mărirea timpului de reducere conduce atât la creşterea cantităţii de hidrogen desorbite, cât şi la modificarea formei predominante de hidrogen adsorbit pe suprafaţă.

Modificarea temperaturii de reducere de la 250°C la 400°C conduce la rezultatele reprezentate în figura 5. Picurile de termodesorbţie nu mai apar diferenţiate, dar se poate întrevede existenţa celor trei forme, având temperaturile maximelor plasate la 140°, 260° şi 380°C. Chiar modificarea programului de temperatură în sensul micşorării vitezei de încălzire a probelor nu a determinat modificări esenţiale în aspectul curbei.

Pe figura 5 s-au trasat curbele punctate (imaginare) corespunzătoare celor trei picături.

Din analiza rezultatelor obţinute se pot trage următoarele concluzii referitoare la termodesorbţia

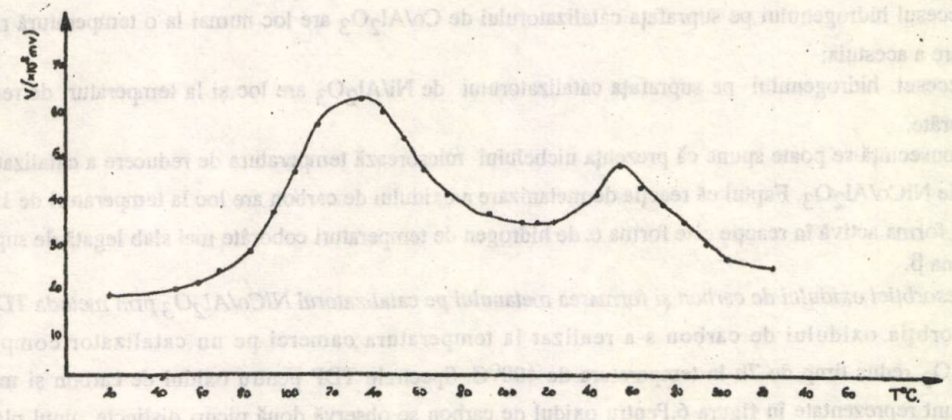


Fig. 3 Spectrul TDP al hidrogenului desorbit de pe catalizatorul de Ni/Al_2O_3 redus timp de 2h la 250°C

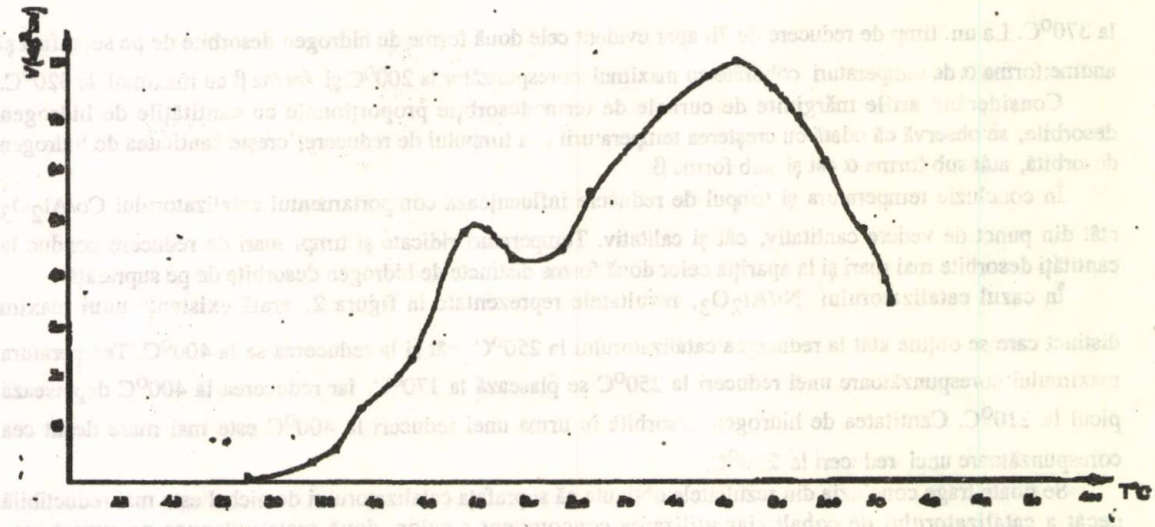


Fig. 4 Spectrul TDP al hidrogenului desorbit de pe catalizatorul complet de $NiCo/Al_2O_3$ redus timp de 7h la 250°C

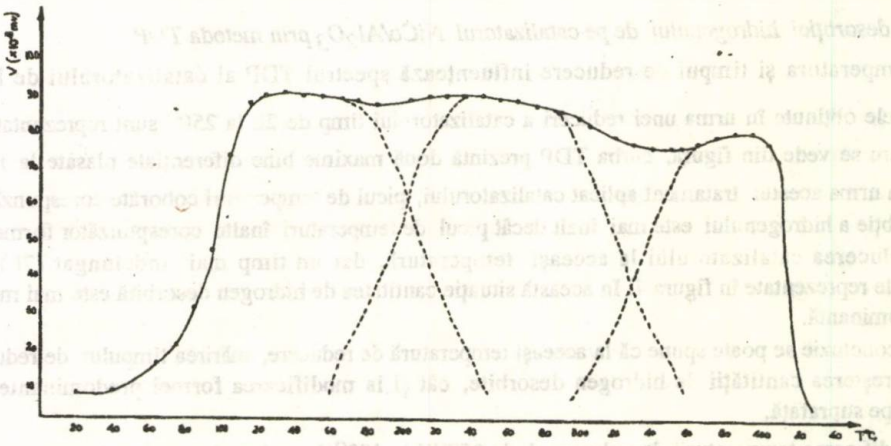


Fig. 5 Spectrul TDP al hidrogenului desorbit de pe catalizatorul complet de $NiCo/Al_2O_3$ redus timp de 7h la 400°C

- Hidrogenul se adsoarbe pe catalizatorii de Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 şi $NiCo/Al_2O_3$ în cantităţi proporţionale cu timpul şi temperatura de reducere;

- Formele de hidrogen adsorbite pe catalizatorul de Co/Al_2O_3 se desorb la temperaturi mai ridicate decât formele adsorbite pe catalizatorii de Ni/Al_2O_3.

- Accesul hidrogenului pe suprafaţa catalizatorului de Co/Al_2O_3 are loc numai la o temperatură ridicată de reducere a acestuia;

- Accesul hidrogenului pe suprafaţa catalizatorului de Ni/Al_2O_3 are loc şi la temperaturi de reducere mai coborâte.

În consecinţă se poate spune că prezenţa nichelului micşorează temperatura de reducere a catalizatorului complet de $NiCo/Al_2O_3$. Faptul că reacţia de metanizare a oxidului de carbon are loc la temperaturi de 160°C, rezultă că forma activă în reacţie este forma α de hidrogen de temperaturi coborâte mai slab legată de suprafaţă decât forma β.

Studiul desorbţiei oxidului de carbon şi formarea metanului pe catalizatorul $NiCo/Al_2O_3$ prin metoda TDP

Adsorbţia oxidului de carbon s-a realizat la temperatura camerei pe un catalizator complet de $NiCo/Al_2O_3$ redus timp de 7h la temperatura de 400°C. Spectrele TDP pentru oxidul de carbon şi metanul rezultat sunt reprezentate în figura 6.Pentru oxidul de carbon se observă două picuri distincte, unul plasat la temperatura de 160°C, iar celălalt peste 400°C.

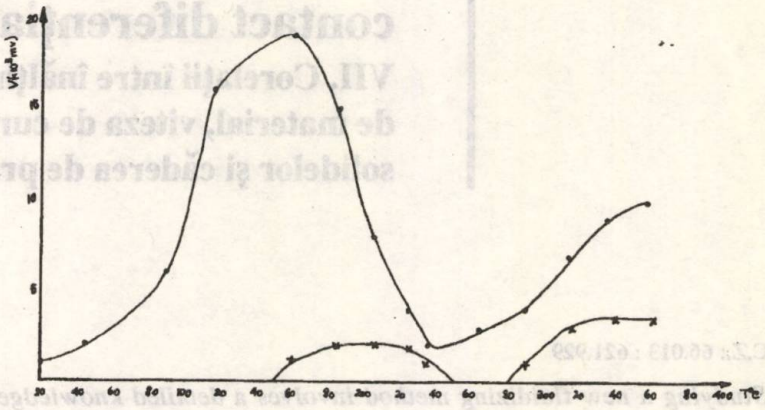


Fig. 6 Spectrele TDP de desorbţia oxidului de carbon şi metanului de pe catalizatorul complet de $NiCo/Al_2O_3$: • oxidul de carbon; x - metan

Dacă până la 140°C nu s-a constatat nici o urmă de metan în atmosfera reziduală peste această temperatură apar urme de metan, care dispar spre 240°C, fie prin readsorbţia pe suprafaţa catalizatorului, fie datorită pompării continue.

Începând cu temperatura de 280°C apar din nou urme de metan, care se menţin până la 400°C.

Este interesant de remarcat faptul că apariţia urmelor de metan coincide cu maximul de desorbţie al oxidului de carbon şi de asemenea cu maximul formei α de desorbţie a hidrogenului la temperaturi coborâte. Odată cu desorbţia celei de a doua forme de oxid de carbon de pe suprafaţă şi cu forma β de hidrogen existent pe suprafaţă, urmele de metan apar din nou. Deci existenţa metanului în atmosferă reziduală se datorează ambelor forme de hidrogen şi oxid de carbon existente, adsorbite pe suprafaţa catalizatorului.

Concluzii

1) S-au studiat catalizatorii Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 şi $NiCo/Al_2O_3$ prin metoda termodesorbţiei programate.

2) S-a pus în evidenţă rolul nichelului în catalizatorul complet de $NiCo/Al_2O_3$, legat de coborârea temperaturii de reducere a catalizatorului.

3) S-a pus în evidenţă existenţa a două tipuri de centri de adsorbţie pe suprafaţa catalizatorului complet, atât în raport cu hidrogenul, cât şi cu oxidul de carbon. Legat de aceasta s-a evidenţiat existenţa celor două forme de adsorbţie a hidrogenului şi oxidului de carbon.

4) Cele două forme de adsorbţie corespund unor energii de legătură diferite dintre gaz şi suprafaţa catalizatorului: o formă slab legată, care se desoarbe la temperaturi coborâte şi o formă puternic legată, care se desoarbe la temperaturi ridicate.

5) S-a evidenţiat influenţa temperaturii şi a timpului de reducere asupra cantităţilor de gaz desorbite şi asupra formelor desorbite.

6) Active, în reacţia de metanizare, sunt ambele forme de adsorbţie, dar din punct de vedere economic este indicată folosirea formei de temperaturi coborâte, care necesită un consum energetic mai mic.

Bibliografie

1. FASMAN, A., ZAVORIN, V. şi NUSCAREVA, G., Kinetiki Kataliz., 15, 1974, p. 994
2. RENDULIC, K. şi WINKLER, A., J.Chem.Phys., 79, 10, 1993
3. ORLOVA, G., FROLKINA, V., LEBEDEV, I., MISCENKO, I. şi GHELBSTEIN, A., Kinetiki Kataliz., 18, 1977, p. 980
4. ERJANOVA, M., SOKOLSKI, N., POPOV, N., BARANTEVA, G., DUBAREV, V. şi MALKINA, N., Zhur.Fiz.Khim., 51, 1977, p.682
5. HEISZMAN, J., BEKASSY, S. şi PETRO, J., Acta Chim. Acad.Sci. Hungarica, 86, 1975, p.347
6. BRIDGE, M., COMRIC, C. şi LAMBERT, R., Surface Sci., 67, 1977, p. 393
7. BLAGOVESCENSKAIA, J., BABENKOVA, L., POPOVA, N. şi SOKOLSKI, D., Dokl.Akad. Nauk SSSR 243, 1978, p. 955
8. VISWANATHAN, R., COPALAKRISHNAN, R. şi VETRIVEL, R., React. Kinet. Catal. Lett., 18, 1981, p. 209
9. ZOWTIAK, J. şi BARTHOLOMEW, J., J. Catalysis, 83, 1983, p.107

Intrat în redacţie: 17 VI 1991

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferenţial

VII. Corelaţii între înălţimea stratului de material, viteza de curgere a solidelor şi căderea de presiune

C.Z.: 66.013 : 621.929

Studying a new fluidizing method involves a detailed knowledge of all variables characterizing the process from the hydrodynamic point of view. Within this framework, the paper evidentiates the variation of the material layer height on the helical surface, function of the solids flowrate that, in its turn, is dependent upon the average stay duration.
The paper is also presenting rhe correlation between the material layer height, the flowrate and pressure drop, making a comparative analyses between the pneumatic runway and the fluidization column with differential contact.

Fenomenului de fluidizare continuă cu contact diferenţial îi sunt caracteristice straturi de înăţime foarte mică [1-2].

Straturile fluidizate eterogene, de tip clasic - cu apariţia celor două faze în sistem: faza de bulă şi faza de emulsie, - se caracterizează prin înăţimi mari de material [3], care atrage după sine unele dezavantaje în procesele fizice şi chimice.

Mecanismul amestecării solidelor în fluidizarea clasică, constă în aceea că fiecare bulă în ascensiune trage în urma ei o "dâră " de material solid. Pe măsură ce se ridică, solidul din această "dâră" este schimbat continuu cu solid proaspăt din emulsie. La partea de sus a stratului "dâra" solidă se dispersează în emulsie şi coboară apoi la baza stratului.

În fluidizarea cu contact diferenţial contactarea dintre faze se realizează în mod continuu şi în contracurent, utilizându-se drept distribuitor pentru gaz şi, în acelaşi timp, suport pentru solid, o suprafaţă elicoidală perforată, montată într-o coloană pe un ax vertical.

Aspectul constructiv se răsfrânge caracteristic în modalitatea deplasării solidului, care urmează obligat un drum elicoidal, descendent, cu pulsaţii locale nedefinite, precum şi în modul de curgere a gazului, care trece ascendent prin strat, fără apariţia fazei de bulă.

Prin acest mod de contactare se obţine o intensificare puternică a proceselor de transfer datorită omogenităţii amestecului gaz-solid.

Spira fiind o suprafaţă cu unghi variabil, implică necesitatea studiului vitezei de deplasare a solidului la diferite unghiuri discrete, folosind rigola pneumatică ca utilaj auxiliar [4], date care vor servi apoi la aprecierea vitezelor zonale ale particulelor pe spire.

Rezultate experimentale

Experienţele s-au efectuat în paralel cu o coloană de fluidizare cu contact diferenţial, echipată succesiv cu suprafeţe elicoidale de pas diferit [4-5] (p_1 = 100 mm; p_2 = 70 mm; p_3 = 40 mm) şi cu o rigolă pneumatică [4].

Nota a VI-a a apărut în Rev.Chim. (Bucureşti), 41, nr.4, 1990, p.348

Dr.ing. IOAN N.TODEA, Universitatea din Cluj - Napoca. Facultatea de Chimie Industrială.
Prof.dr.doc. RADU Z.TUDOSE, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chime Industrială

S-au folosit trei materiale solide (nisip, polietilenă şi electrocorindon) cu proprietăţi fizice foarte diferite.

Pe baza datelor experimentale obţinute s-au determinat viteza de deplasare a solidelor, variaţia înălţimii stratului de material şi variaţia căderii de presiune în utilajele studiate.

Viteza de deplasare a solidelor, înălţimea stratului şi căderea de presiune în rigolă.

Viteza medie de curgere a solidelor prin rigola pneumatică se calculează folosind timpul mediu de staţionare determinat la diferite unghiuri de înclinaţie ale rigolei [4], astfel :

$$v_S = l/t_1 \qquad (1)$$

unde : l este lungimea rigolei, m ($l = 0,97$m) ;

t_1 - timpul mediu de staţionare a solidului în rigolă, s;

v_S - viteza medie de deplasare a solidului, m/s.

Valorile vitezelor de deplasare a solidelor, pentru diferite unghiuri ale rigolei, pentru materialele studiate, sunt trecute în tabelele 1-3.

Aceste valori se introduc apoi în ecuaţia debitului gravimetric de material solid :

$$Q_S = A \cdot \rho_S \cdot v_S \qquad (2)$$

de unde se scoate secţiunea transversală a materialului în rigolă, A (tabelele I -III);

$$A = \frac{Q_S}{\rho_{SV} \cdot v_S} \qquad (3)$$

Tabelul 1

VARIAŢIA VITEZEI DE DEPLASARE A GRANULELOR DE NISIP, ÎNĂLŢIMII STRATULUI ŞI CĂDERII DE PRESIUNE ÎN RIGOLĂ

α, grad	$Q_S \cdot 10^{-3}$, kg/s	t_1, s	v_S, m/s	$A \cdot 10^{-4}$, m^2	$h = \frac{A}{l_1}$, m	Δp_1, N/m^2 experimental	calculat
3,1	4,72	65	0,0149	2,11	0,00281	42	40,9
5,5	4,72	34	0,0285	1,1	0,00146	23,6	21,3
	1,66	29,3	0,0331	0,334	0,000445	5,9	6,48
	4,72	21,5	0,0451	0,697	0,000929	14,8	13,53
	4,72	24,0	0,0404	0,778	0,00103	14,8	15,0
7,8	6,66	23,2	0,0418	1,062	0,001416	21,1	20,6
	8,05	24,8	0,0391	1,372	0,001829	25,4	26,6
	10,50	23,4	0,0414	1,69	0,002253	32,5	32,82
	10,50	25,0	0,0388	1,8	0,00240	32,5	34,96
	4,72	17,0	0,0570	0,552	0,000736	11,2	10,72
14,1	6,66	18,0	0,0538	0,825	0,0011	16,7	16,0
	10,50	17,0	0,0570	1,228	0,001637	21,9	23,8
18,0	4,72	10,0	0,0970	0,324	0,000432	5,6	6,29
	10,50	9,5	0,102	0,686	0,000914	12,83	13,32
24,0	4,72	6,0	0,1616	0,194	0,0002586	4,2	3,76
	10,50	6,0	0,1616	4,33	0,0005773	7,9	8,41
32	10,50	4,5	0,2155	0,324	0,000432	5,8	6,29

Tabelul 2

VARIAŢIA VITEZEI DE DEPLASARE A GRANULELOR DE POLIETILENĂ, A ÎNĂLŢIMII STRATULUI DE MATERIAL ŞI A CĂDERII DE PRESIUNE ÎN RIGOLA

α, grad	$Q_s \cdot 10^{-3}$, kg/s	t_1, s	v_s, m/s	$A \cdot 10^{-4}$, m^2	$h = A/l_1$, m	Δp_1, N/m^2 experimental	Δp_1, N/m^2 calculat	Observaţii media t_1
2,0	1,11	150	0,00646	2,959	0,00394	22,0	22,4	-
3,1	1,72	97	0,01	2,965	0,00395	21,6	22,47	-
5,5	2,36	48	0,02	2,03	0,00271	16,3	15,42	-
		26	0,0373	1,28	0,00170		9,67	
7,8	2,77	27	0,0359	1,33	0,00177	12,8	10,08	29
		36,2	0,02679	1,782	0,00237		13,5	
14,1	3,61	23	0,04217	1,475	0,00196	11,5	11,18	19
	4,44	18	0,05388	1,42	0,00189	11,2	10,75	
18,0	3,61	17	0,057	1,09	0,00145	9,8	8,25	17
	3,61	25	0,0388	1,6	0,00214		12,17	
24,0	2,91	7,6	0,1276	0,3932	0,00052	3,1	2,98	8
32,0	3,61	6,0	0,1566	0,397	0,000529	3,4	3,0	5,3

Tabelul 3

VARIAŢIA VITEZEI DE DEPLASARE A GRANULELOR DE ELECTROCORINDON, A ÎNĂLŢIMII STRATULUI DE MATERIAL ŞI A CĂDERII DE PRESIUNE ÎN RIGOLĂ

α, grad	$Q_s \cdot 10^{-3}$, kg/s	$\bar{t}_1$, s	v_s, m/s	$A \cdot 10^{-4}$, m^2	$h = A/l_1$, m	Δp_1, N/m^2 experimental	Δp_1, N/m^2 calculat	Observaţii media $\bar{t}_1$
3,1	7,5	150	0,006466	6,443	0,00859	153	151,68	-
4,0	2,77	102	0,00948	1,623	0,00216	37,9	38,14	-
5,5	8,33	60	0,016166	2,862	0,00381	68,1	67,38	-
7,8	9,3	40	0,02425	2,13	0,00284	52,2	50,15	41
	9,3	42	0,0231	2,237	0,00298	51,6	52,62	
14,1	6,94	24,5	0,0396	0,973	0,00129	23,2	22,9	25
	9,3	27,5	0,03227	1,464	0,00195	35,4	34,43	
18,0	10,20	17,0	0,057	0,994	0,00132	24,2	23,4	18
	10,20	1,0	0,054	1,05	0,00140	24,2	24,7	18
24,0	5,277	14,5	0,067	0,438	0,00058	11,0	10,3	
	8,05	15,3	0,0634	0,705	0,0094	16,4	16,6	15
	10,50	15,5	0,0626	0,93	0,00124	20,8	21,89	
32,0	8,05	6,0	0,16166	0,276	0,000368	6,2	6,5	
	8,05	10,0	0,097	0,461	0,000614	11,3	10,85	9
	10,20	6,4	0,15156	0,373	0,00497	9,7	8,77	
	10,20	10,0	0,097	0,584	0,000778	9,7	13,75	

în care : Q_S este debitul de solid, kg/s ;

$A = l_1 \cdot h$ - aria secţiunii transversale a materialului, m^2;

ρ_{SV} - densitatea materialului în vrac, kg/m^3;

h - grosimea medie a stratului de material (dacă ar fi distribuit uniform), m.

Odată determinată secţiunea transversală se poate calcula înălţimea materialului în rigolă de lăţime l_1, în funcţie de debitul de solid, de timpul mediu de staţionare, de unghiul rigolei şi de dimensiunile acesteia, adică :

$$h = \frac{Q_S}{\rho_{SV} \cdot l \cdot l_1} \cdot \bar{t}_1 \ , \ m \qquad (4)$$

Valorile lui "h" sunt trecute în tabelele 1 - 3.

Timpul mediu de staţionare în rigolă, t_1, este dependent de unghiul de înclinaţie al rigolei, α. Pentru a corela această dependenţă se apelează la corespondenţa dintre rigolă şi spira coloanei de fluidizare, privind timpul de staţionare, astfel :

$$\bar{t} = L\alpha \cdot \bar{t}'' \qquad (5)$$

$$\bar{t}_1 = l \cdot \bar{t}'' \qquad (6)$$

de unde :

$$t_1 = \frac{l}{L\alpha} \cdot \bar{t} \qquad (7)$$

Pe de altă parte, între timpul de staţionare zonal pe spiră ($\bar{t}$) şi unghiul de înclinaţie zonal al spirei există relaţia [4] :

$$\bar{t} = \frac{e^a}{\alpha^2} \qquad (8)$$

care înlocuită în relaţia (7), duce la expresia :

$$\bar{t}_1 = \frac{l}{L_\alpha} \cdot \frac{e^a}{\alpha^2} \qquad (9)$$

unde : a reprezintă o constantă dependentă de natura materialelor şi de pasul suprafeţei elicoidale (α =6-8).

Prin reunirea relaţiilor (4) şi (9) se obţine :

$$h = \text{const.}/\alpha^2 \qquad (10)$$

Din relaţia (10) se constată că înălţimea stratului de material pe rigolă este invers proporţională cu pătratul unghiului de înclinaţie al acesteia.

Variaţia înălţimii stratului de material solid în funcţie de timpul de staţionare şi de debitul de material se prezintă în figurile 1-3.

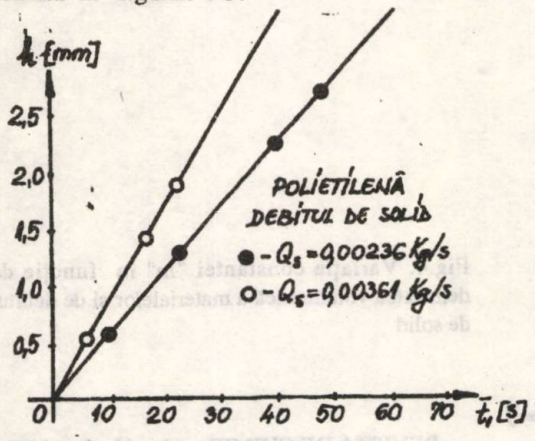


Fig.1. Dependenţa înălţimii stratului de material de timpul mediu de staţionare, în rigolă, pentru polietilenă

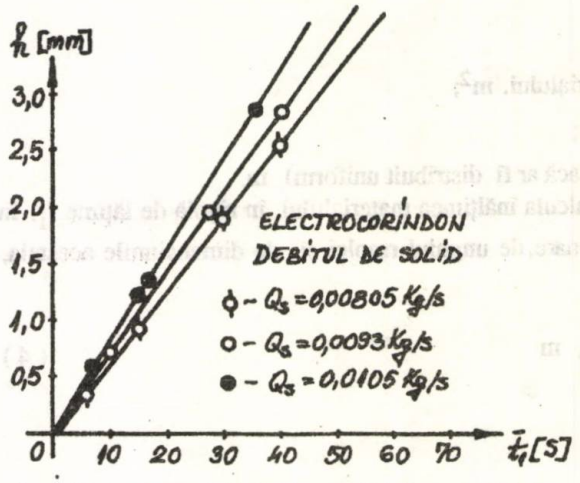


Fig.2. Dependenţa înălţimii stratului de material de timpul mediu de staţionare, în rigolă, pentru electrocorindon

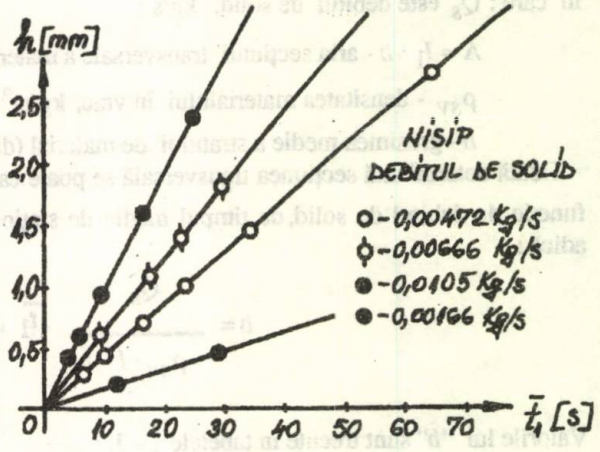


Fig.3. Dependenţa înălţimii stratului de material de timpul mediu de staţionare, în rigolă, pentru nisip

Prin prelucrarea dreptelor respective rezultă că :

$$h = m \,.\, t_1 \qquad (11)$$

Comparând relaţia (11) cu relaţia (4) se deduce că parametrul "m" este dependent de densitatea solidelor, de dimensiunile rigolei (suprafaţa A_1 - pe care curge materialul) şi de debitul de solid, astfel :

$$m = \frac{Q_S}{\rho_{SV} \cdot A_1} = k \,.\, Q_S \qquad (12)$$

Atât prin prelucrarea matematică a figurilor 1 - 3, cât şi din relaţia (12) s-au obţinut pentru constanta "k" (la $A_1 = l \,.\, l_1 = 0{,}075 m^2$- cazul experimentat) următoarele valori : $k = 9 \,.\, 10^{-3}$ - pentru nisip; $k = 23 \,.\, 10^{-3}$ - pentru polietilenă şi $k = 7{,}5 \,.\, 10^{-3}$ - pentru electrocorindon). În figura 4 se redă variaţia parametrului "m" în funcţie de densitatea materialelor solide şi de debitul acestora.

Relaţia (12) se aplică şi pentru alte materiale de natură apropiată cu a materialelor experimentate, cu o eroare de ± 15%.

Se desprinde concluzia că înălţimea stratului de material, în condiţiile curgerii acestuia, creşte cu creşterea timpului mediu de staţionare, cu debitul solidului, cu creşterea densităţii particulelor şi a diametrului acestora, precum şi cu scăderea unghiului de înclinaţie al rigolei.

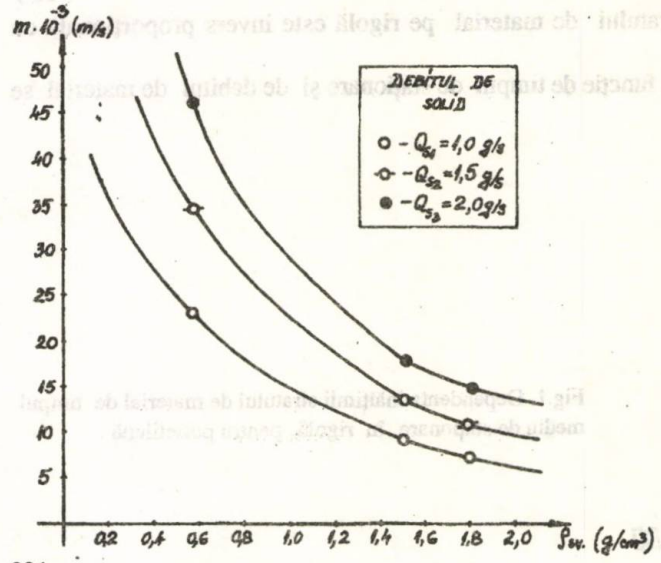


Fig.4. Variaţia constantei "m" în funcţie de densitatea volumetrică a materialelor şi de debitul de solid

În ce priveşte legătura dintre căderea de presiune în rigolă, înălţimea stratului de material şi caracteristicile materialelor, se aplică corelaţia :

$$\Delta p_1 = (1 - \varepsilon_0)(\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot h \qquad (13)$$

Valorile calculate cu relaţia (13) sunt trecute în tabelele 1-3, alături de cele experimentale, observându-se buna concordanţă, eroarea fiind de ± 5%.

Viteza de deplasare a solidelor, înălţimea stratului de material şi căderea de presiune în coloanele de fluidizare

Determinarea vitezei de deplasare a solidelor pe suprafeţele elicoidale apare dificilă datorită variaţiei continue a unghiului pe direcţie radială.

În acest scop se pleacă de la relaţia timpului de staţionare zonal pe spiră, la un anumit unghi al acesteia α, deci la o anumită rază, adică;

$$\bar{t} = r^2_\alpha \cdot e^{-C} \qquad (14)$$

în care : rα este raza spirei la unghiul α, mm;

$\bar{t}$ - timpul mediu de staţionare zonal al materialului pe o spiră, s;

C - o constantă empirică caracteristică materialului şi pasului suprafeţei elicoidale [1,4]; (C = 4,5...6,5).

Timpul mediu de staţionare pe o spiră delimitată de razele exterioare r_1 şi r_2 se obţine prin medierea şi integrarea relaţiei (14), după cum urmează:

$$\bar{t}'_s = \frac{1}{e^C} \cdot \frac{\int_{r_1}^{r_2} r^2_\alpha \cdot dr}{\int_{r_1} r^2 \, dr} \qquad (15)$$

rezultând în final :

$$\bar{t}'_s = K_1 (r_2^2 + r_1 \cdot r_2 + r_1^2) \qquad (16)$$

unde : $\bar{t}'_s$ este timpul mediu de staţionare pe o spiră, *s* ;

r_1, r_2 - raza interioară, respectiv exterioară, a spirei, mm;

$$K_1 = \frac{1}{3 \cdot e^C} \qquad (17)$$

Timpul mediu de staţionare în coloană, $\bar{t}$, se obţine prin înmulţirea termenului din membrul drept al relaţiei (16) cu numărul de spire, *n*, al suprafeţei elicoidale :

$$\bar{t} = n \cdot K_1 (r^2_2 + r_2 \cdot r_1 + r_1^2) \qquad (18)$$

Viteza medie a solidului în coloană este dată de raportul dintre lungimea medie a suprafeţei elicoidale şi timpul mediu de staţionare al solidului în coloană, $\bar{t}$, astfel :

$$\bar{v}_s = \frac{\bar{l}}{\bar{t}} \qquad (19)$$

deci :

$$\bar{v}_s = \frac{\bar{l}}{n \cdot K_1 (r_2^2 + r_1 \cdot r_2 + r_1^2)} \qquad (20)$$

S-a acceptat noţiunea de viteză medie a solidelor pe considerentul că în funcţie de locul ocupat de particule pe lăţimea spirei, acestea vor curge cu viteze diferite datorate variaţiei unghiului de înclinaţie al spirei. Constantele "*C*" şi "K_1", din relaţiile (15)- (20), includ această influenţă.

Lungimea medie a suprafeţei elicoidale se poate exprima prin pasul acesteia şi prin razele extreme ale spirei :

Tabelul 4

VITEZA MEDIE DE DEPLASARE A SOLIDELOR ÎN COLOANE

Materialul	Pasul, mm	$\bar{t}$, s calculat	$\bar{t}$, s experimental	$\bar{v}_s$, m/s calculat	Valoarea lui "C"
Nisip	100	90	109,8	0,0522	6,5
	70	196	205,2	0,0326	6,0
	40	504	501,6	0,0212	5,6
Polietilenă	100	180	189	0,026	5,8
	70	457	462	0,014	5,2
	40	1179	1183	0,009	4,8
Electrocorindon	100	297	320	0,0158	5,3
	70	620	612	0,0103	4,9
	40	1585	1600	0,0067	4,5

$$\bar{l} = \frac{1}{2} \cdot n \cdot \left(\sqrt{p^2 + 4\pi^2 \cdot r_1^2} + \sqrt{p^2 + 4\pi^2 \cdot r_2^2} \right) \qquad (21)$$

relaţia (20) căpătând următoarea formă finală :

$$\bar{v}_s = \frac{1,5 \cdot e^C \left(\sqrt{p^2 + 4\pi^2 \cdot r_1^2} + \sqrt{p^2 + 4\pi^2 \cdot r_2^2} \right)}{(r_2^2 + r_1 \cdot r_2 + r_2^2)} \qquad (22)$$

În tabelul 4 se prezintă valorile vitezelor medii ale solidelor (nisip, polietilenă şi electrocorindon), determinate cu relaţia (22) în funcţie de pasul suprafeţelor elicoidale.

Prin compararea valorilor respective cu cele din tabelele 1-3 se remarcă că în coloanele de fluidizare viteza solidelor concordă cu viteza acestora în rigolă pentru valori ale unghiurilor de înclinaţie mai mici, indiferent de natura materialului. Acest aspect vine în concordanţă cu definirea "benzii de fluidizare", adică solidele în curgere se grupează în ponderea cea mai mare, între două raze ale spirei relativ restrânse, situate spre exteriorul coloanei.

În figura 5 se reprezintă variaţia vitezei locale de curgere a solidelor pe spire în dependenţă de unghiul de înclinaţie al acestora.

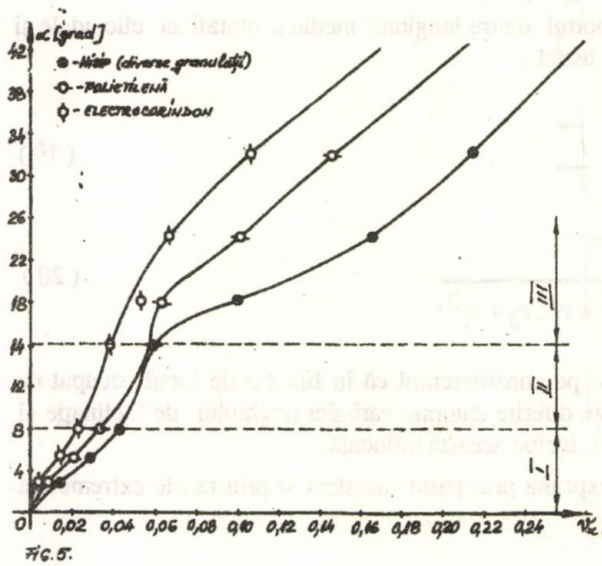


Fig.5. Variaţia vitezei solidului în coloană, pe direcţia razei, dedusă din datele experimentale

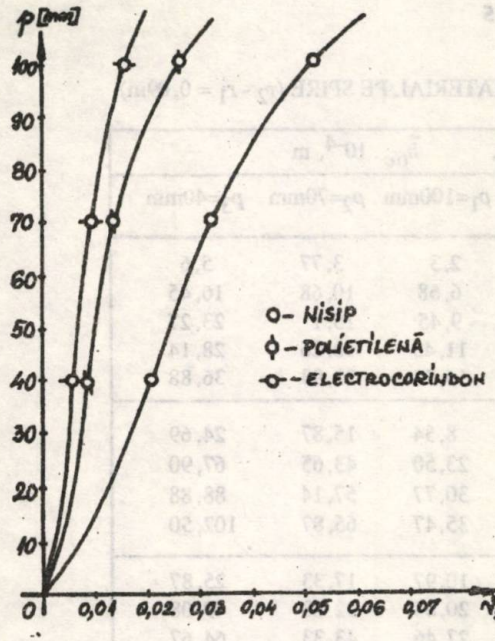


Fig.6. Variaţia vitezei medii de curgere a solidelor în funcţie de pasul spirelor

Se diferenţiază trei domenii distincte : între unghiurile 0 - 8^0, pentru toate materialele viteza este proporţională cu unghiul α ; între 8 - 14^0, la nisip - apare o creştere mică a lui "v_α" cu creşterea lui α, dar la polietilenă şi electrocorindon o creştere ceva mai mare; peste 14^0, apare o creştere accentuată a vitezei. Zona II - cuprinsă între 8 -14^0 are efecte importante asupra timpului mediu de staţionare, deoarece existând o viteză aproape constantă aceasta conduce la o uniformizare în distribuţia timpului de staţionare. De altfel, acest aspect confirmă existenţa "benzilor de fluidizare" şi poate constitui un punct esenţial în extrapolarea datelor pentru coloanele cu contact diferenţal.

În figura 6 se prezintă variaţia vitezei medii a solidului, în coloane, în funcţie de pasul suprafeţelor elicoidale; se constată creşterea vitezei solidului cu creşterea pasului. La materialele cu diametre şi densităţi mai mari viteza de curgere este mai mică.

Funcţie de viteza solidului în coloană se poate determina înălţimea stratului de material pe spire, $\bar{h}_{oc}$, care reprezintă o valoare medie.

Se face uz din nou de relaţia debitului volumetric, în care se introduce valoarea vitezei medii a solidului, $\bar{v}_s$, şi suprafaţa transversală a stratului pe spiră, A_s:

$$Q_{sv} = \bar{v}_s \cdot A_s \qquad (23)$$

unde :

$$A_s = \bar{h}_{oc}(r_2 - r_1) \qquad (24)$$

şi :

$$\bar{h}_{oc} = \frac{A_s}{(r_2 - r_1)} = \frac{Q_s}{\bar{v}_s \cdot (r_2 - r_1)} \qquad (25)$$

Calculele efectuate pentru coloanele de fluidizare experimentate, la diferite debite volumetrice pentru toate materialele studiate, au condus la rezultatele din tabelul 5.

Rezultă că înălţimea stratului de material creşte cu diametrul particulelor, cu densitatea lor, cu creşterea debitului de solid şi cu micşorarea pasului suprafeţei elicoidale. Din analiza rezultatelor de pe rigolă se reţine că înălţimea stratului de solid va fi mai mică spre interiorul spirei (la unghiuri mai mari) şi mai mare spre marginea exterioară a acesteia (la unghiuri mai mici).

Având înălţimea stratului de material se poate calcula pierderea de presiune în strat cu ajutorul relaţiei generale :

$$\Delta p = (1 - \varepsilon_0) \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot \bar{h}_{oc} \qquad (26)$$

Tabelul 5

ÎNĂLŢIMEA MEDIE A STRATULUI DE MATERIAL PE SPIRE ($r_2 - r_1 = 0,09$m)

Materialul	$Q_{sv} \cdot 10^{-6}$,	$\bar{h}_{oc} \cdot 10^{-4}$, m		
	m^3/s	p_1=100mm	p_2=70mm	p_3=40mm
Nisip	1,11	2,3	3,77	5,6
	3,14	6,68	10,68	16,45
	4,44	9,45	15,1	23,27
	5,37	11,43	18,26	28,14
	7,04	14,98	23,93	36,88
Polietilenă	2,0	8,54	15,87	24,69
	5,5	23,50	43,65	67,90
	7,2	30,77	57,14	88,88
	8,3	35,47	65,87	102,50
Electrocorindon	1,56	10,97	17,33	25,87
	2,96	20,84	32,88	49,08
	3,90	27,46	43,33	64,67
	4,66	32,81	51,77	77,28
	6,00	42,19	66,66	99,50

unde : $\bar{h}_{oc}$ este înălţimea medie a stratului de material pe spiră, *m*;

Δp - căderea de presiune în stratul de material pe o spiră, N/m^2;

ε_0 - porozitatea stratului de material, calculată cu relaţia :

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_{sv}}{\rho s} \qquad (27)$$

în care : ρ_{sv} reprezintă densitatea materialelor solide în vrac :

ρ_s - densitatea particulelor solide;

ρ_g - densitatea agentului fluidizant.

Concluzii

Cunoaşterea aspectelor hidrodinamice în detaliu are repercursiuni esenţiale în evaluarea economicităţii exploatării unui utilaj, îndeosebi în consumul energetic al realizării procesului.

Lucrarea încearcă să rezolve unele din problemele ridicate de o funcţionare în condiţii cât mai eficiente a contractorului diferenţial de fluidizare.

Înălţimea stratului de material are implicaţii directe asupra căderii de presiune.

Înălţimea a fost corelată cu timpul mediu de staţionare, cu unghiul de înclinaţie şi cu dimensiunile spirelor, respectiv al rigolei.

Viteza medie de curgere a solidelor s-a corelat cu pasul, razele extreme şi numărul spirelor, făcându-se posibilă determinarea acesteia din parametri constructivi.

Notaţii

A = aria secţiunii transversale a materialului în rigolă ;

A_s = aria secţiunii transversale a materialului pe spiră ;

h = înălţimea stratului de material în rigolă ;

$\bar{h}_{oc}$ = înălţime medie a stratului de material pe spiră ;

l = lungimea rigolei ;
l_1 = lăţimea rigolei ;
$\overline{l}$ = lungimea medie a suprafeţei elicoidale ;
L_α = lungimea unei spire corespunzătoare la unghiul α ;
p = pasul spirelor ;
Δp_1 = căderea de presiune efectivă în stratul de material ;
$\Delta p_.$ = căderea de presiune în stratul de material pe o spiră ;
Q_S = debitul gravimetric de solid ;
Q_{SV} = debitul volumetric de solid ;
r_α = raza spirei la unghiul α ;
r_1, r_2 = razele extreme ale spirei ;
$\overline{t}$ = timpul mediu de staţionare a solidului în coloană ;
$\overline{t_1}$ = timpul mediu de staţionare a solidului în rigolă ;
$\overline{t'}$ = timpul mediu de staţionare zonal al solidului, aferent la o spiră ;
$\overline{t'_S}$ = timpul mediu de staţionare pe o spiră ;
$\overline{t''}$ = timpul mediu de staţionare al solidului pe unitatea de lungime, la un anumit unghi α;
v = viteza agentului de fluidizare ;
v_S = viteza de deplasare a solidului ;
$\overline{v_S}$ = viteza medie a solidelor în coloană ;
α = unghiul de înclinaţie.

Bibliografie

1. TODEA, I., Teză de doctorat, Inst.Politehnic Iaşi, 1983.
2. TODEA, I. şi TUDOSE, R.Z., Rev. Chim., (Bucureşti), **30**, nr.10, 1978, p.1024.
3. KUNII, D. şi LEVENSPIEL, O., Fluidization Engineering, John Willey and Sons, Inc, New York-London-Sydney-Toronto, 1969.
4. TODEA, I. şi TUDOSE, R.Z., Rev. Chim., (Bucureşti), **36**, nr.8, 1985, p.739.
5. TUDOSE, R.Z. şi TODEA, I., Rev.Chim., (Bucureşti), **33**, nr.4, 1982, p.347.

Intrat în redacţie : 1 IV 1992

CECILIA SAVII
TĂNASE P. TĂVALĂ
CORINA POPĂILĂ
LIVIU EREMIE

Sinteza unor pigmenţi anorganici termorezistenţi pe bază de cobalt

I. Studiul termogravimetric şi termodiferenţial al unor compoziţii din sistemul oxidic $CoO - Al_2O_3-Cr_2O_3$

C.Z.: 667.622.1

The paper presents the thermic study for four representative compositions of the $CoO.Al_2O_3.Cr_2O_3$ oxydic system.

The obtained experimental data lead to the conclusion that in the $CoO.Al_2O_3.Cr_2O_3$ ternary oxydic system the raw materials: Co_3O_4, Al_2O_3, Cr_2O_3 are interacting during the thermal forming intermediate compounds with variable stability, developing in the sense of finishing the predominant spinelic structure.

Sistemul oxidic $CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ a fost mai puţin studiat deşi pigmenţii sintetizaţi în acest sistem au dat rezultate dintre cele mai bune, în diferite domenii de utilizare, fiind caracterizaţi prin proprietăţi pigmentare superioare.

După cum s-a mai arătat, arderea amestecului intim al pulberilor fine din oxizii componenţi ai acestui sistem, în intervalul de temperatură 800-1500°C, conduce la formarea de soluţii solide intens colorate în albastru, turchiz şi verde, precum şi de oxizi micşti cu structura cristalină spinel [1].

Sinteza şi studiul pigmenţilor în sistemul ternar $CoO[Al_{2-x}Cr_x]O_3$ pentru $0 \leq x \leq 1$, cu un pas de variaţie de 0,1 şi pentru $x=2$ au fost abordate în detaliu.

Partea experimentală

Condiţiile de desfăşurare a studiului termic sunt: viteza de încălzire 12°C/min, intervalul termic: 0-1200°C, tipul derivatografului: Erdey - Paulik - Paulik MOM Ungaria.

Compoziţia materiilor prime utilizate la realizarea pigmenţilor studiaţi este prezentată în tabelul 1.

Mineralizatorul folosit a fost clorura de sodiu în proporţie de 3g la 100g amestec reactant.

În figurile 1-4 sunt prezentate derivatogramele compoziţiilor supuse studiului din sistemul $CoO[Al_{2-x}Cr_x]O_3$ pentru valorile lui $x = 0; 0,5; 1$ şi 2.

Interpretarea rezultatelor

Natura fenomenelor pe seama cărora pot fi puse efectele termice pe curbele reprezentative ale derivatogramelor celor patru compoziţii fac posibilă o grupare a lor.

În intervalul 20-450°C compoziţiile pentru care $x = 0$ şi $x = 0,5$ (fig. 1,2) nu suferă transformări evidenţiate de studiul termic, datorită inerţiei oxizilor CoO şi α-Al_2O_3, majoritari.

Odată cu creşterea concentraţiei Cr_2O_3 în acest interval termic, în sistem apar picuri endo şi exoterme, evidenţiate de curbele DTA şi DTG, însoţite de variaţia greutăţii probei, indicată de curba TG.

Astfel, la temperaturi de 190°C şi 275°C efectele endoterme, însoţite de pierderi în greutate, de maxim

Dr. ing. CECILIA SAVII, dr. ing. TĂNASE P. TĂVALĂ, ing. CORINA POPĂILĂ şi ing. LIVIU EREMIE, Academia Română - Filiala Timişoara. Laboratorul de Chimie Anorganică.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A MATERIILOR PRIME

Materia primă Compoziţia chimică	Co_3O_4	Al_2O_3	Cr
CoO , %	71,00	-	-
Al_2O_3 , %	0,03	97,82	-
Cr_2O_3 , %	-	-	98,50
ZnO , %	-	-	-
CdO, %	-	-	-
SiO_2 , %	0,05	0,012	-
NiO , %	0,35	-	-
Fe_2O_3 , %	0,20	0,24	-
CuO , %	0,10	-	-
CaO , %	-	0,27	-
MgO , %	0,01	-	-
PbO , %	-	-	-
Umiditate %	0,40	0,38	0,70
Substanţe solubile în apă, %	-	-	0,80
Substanţe insolubile în HCl, %	0,11	0,30	0,28
Pierderi la calcinare, %	-	1,42	-

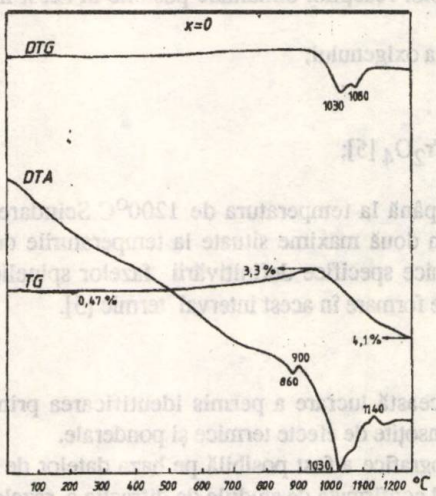


Fig. 1 Derivatograma compoziţiei CoO Al_2O_3

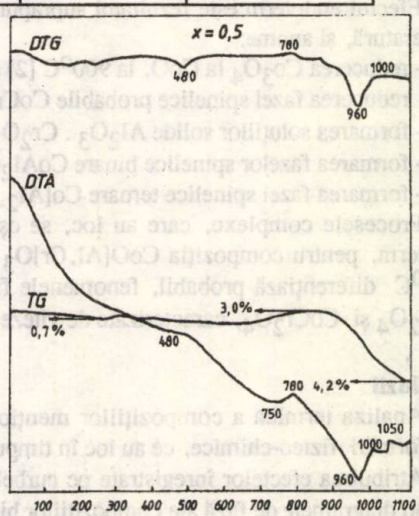


Fig. 2 Derivatograma compoziţiei CoO $[Al_{1,5}Cr_{0,5}]O_3$

0,93%, sunt atribuite eliminării umidităţii şi eventualelor impurităţi volatile.

Picul slab endoterm, marcat pe curba DTA, în intervalul 480°-510°C, pentru compoziţiile cu x=0,5; 1 şi 2 (fig. 2-4), însoţit de o uşoară creştere în greutate, poate fi pus pe seama absorbţiei O_2 de Co_3O_4 [2] şi a unor reacţii de oxidare a trioxidului de crom. Reacţiile de oxidare preced formarea probabilă a fazei intermediare instabile $CoCr^{VI}O_4$, fenomen oglindit pe curba DTA printr-un efect exoterm, cu intensitate maximă pentru compoziţia cu x=2 (fig.4), însoţit de o creştere în greutate de 4,6%. Această presupunere este în acord cu afirmaţia făcută de Tranbouze [3], potrivit căreia în intervalul 500°- 660°C se formează faza spinelică, cromit, în care cromul are cifra de oxidare + 6. Acest compus are o structură asemănătoare spinelului cu celula cubică deformată [4].

Fenomenele consemnate sunt eşalonate în intervalul de temperatură cu limita superioară de 850°C, în funcţie de compoziţia analizată.

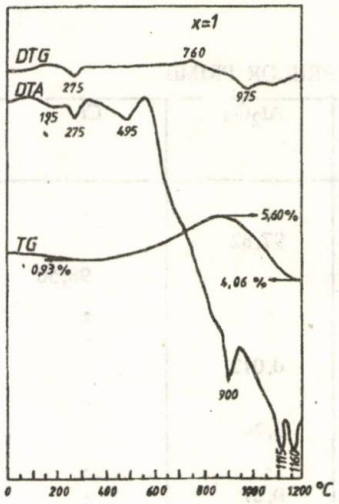


Fig. 3 Derivatograma compoziţiei CoO [Al, Cr] O_3

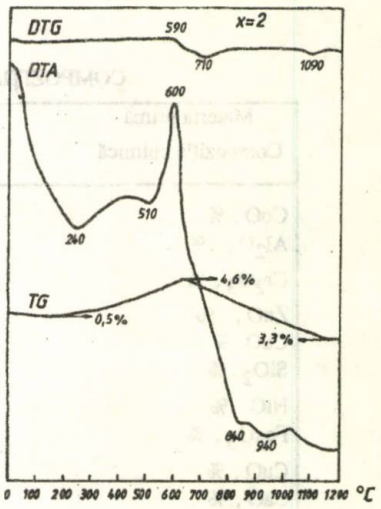


Fig. 4 Derivatograma compoziţiei CoO Cr_2O_3

Debutul transformărilor premergătoare formării fazei spinelice, specific fiecărui sistem în parte, poate fi considerat în jurul temperaturii de 900°C, când pe curbele DTA şi DTG se remarcă începutul unui pic endoterm pronunţat, iar pe curba TG, o pierdere însemnată în greutate.

Efectul endoterm este rezultatul suprapunerii efectelor reacţiilor simultane posibile în acest interval de temperatură, şi anume:

- reducerea Co_3O_4 la CoO, la 900°C [2] şi desorbţia oxigenului;
- reducerea fazei spinelice probabile $CoCr^{VI}O_4$;
- formarea soluţiilor solide Al_2O_3 . Cr_2O_3;
- formarea fazelor spinelice binare $CoAl_2O_4$ şi $CoCr_2O_4$ [5];
- formarea fazei spinelice ternare $Co[Al_{2-x}Cr_x]O_4$.

Procesele complexe, care au loc, se eşalonează până la temperatura de 1200°C.Scindarea picului endoterm, pentru compoziţia CoO[Al, Cr]O_3 (fig.3), în două maxime situate la temperaturile de 1115 şi 1150°C diferenţiază probabil, fenomenele fizico-chimice specifice definitivării fazelor spinelice binare $CoAl_2O_4$ şi $CoCr_2O_4$, caracterizate de viteze diferite de formare în acest interval termic [5].

Concluzii

Analiza termică a compoziţiilor menţionate în această lucrare a permis identificarea principalelor transformări fizico-chimice, ce au loc în timpul arderii însoţite de efecte termice şi ponderale.

Atribuirea efectelor înregistrate pe curbele derivatografice a fost posibilă pe baza datelor de literatură privind diagramele de fază ale compoziţiilor binare, fiind confirmată de studiile de difracţie a razelor X.

Deplasările spre valori mai scăzute de temperatură ale picurilor corespunzătoare transformărilor similare, faţă de cele menţionate în literatură, au fost puse pe seama efectului mineralizator al unor substanţe adăugate amestecului reactant, chiar în acest scop (NaCl) sau a unor materii prime (Cr_2O_3). Nu poate fi neglijat rolul studiului derivatografic în determinarea temperaturii optime de reacţie şi nu în ultimul rând, în calculul unor mărimi cinetice.

Bibliografie

1. HENRY, P., Amer.Ceram.Bull., **43**, 140, 1964
2. RAZUMOVSKAIA, O.N., DEVLIKANOVA, R.V., BELIAEV, I.N. şi TOKMIANINA, T.B., Neorg.Mater., **11**, nr.7, 1975, p. 1260
3. CHARCOSSET, H., TURLIER, P. şi TRANBOUZE, Y., J.Chem. Phys., 1964, p. 1249
4. HAUFFE, K., Reaktionen in und an festen stoffen, Springer Verlag, Berlin, 1966, p. 26
5. AUKRUST, E. şi MUAN, A., J.Amer. Ceram. Soc., **46**, nr.7, 1963, p. 358

Intrat în redacţie: 29 VIII 1991

ILEANA ŞERBAN
VASILE ŞERBAN
ANCA NICOLAE

Combinaţii complexe ale cobaltului, nichelului şi cuprului cu N (5-formilvaniliden) α aminopiridina

C.Z.: 546-86 / 547.257

Complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with Schiff base, obtained from 5-formylvanilin and α aminopyridine were prepared and characterized.
The elemental analyses, magnetic moment values, infrared spectra and visibile absorbtion spectra of the complexes are consistent with their formulation as tetrahedral Schiff base chelates.

În notele anterioare [1-3] s-a prezentat prepararea şi caracterizarea combinaţiilor complexe ale unor metale tranziţionale (Cu, Ni, Co, Zn, Pd) cu baze Schiff provenite de la 5-formilvanilină şi R-anilină p-substituită (unde R=CH_3, OCH_3, Cl, Br, I). Studiile efectuate au scos în evidenţă faptul că natura substituentului aflat în poziţia para în inelul benzenic legat la azotul azometinic nu influenţează semnificativ proprietăţile şi structura compuşilor chelaţi obţinuţi. In schimb, Császár şi colaboratorii [4,5] au constatat că substituenţii aflaţi în poziţiile orto şi meta în acelaşi ciclu determină unele modificări în proprietăţile magnetice şi spectrale ale compuşilor.

În această lucrare s-a efectuat sinteza şi studiul unor compuşi având ca ligand N(5-formilvaniliden) α aminopiridina, o bază Schiff potenţial tridentată, obţinută prin condensarea 5-formilvanilinei cu α aminopiridina.

Partea experimentală

Baza Schiff a fost preparată prin amestecarea cantităţilor stoichiometrice de 5-formilvanilină şi α aminopiridină în etanol [6]. Produsul a fost recristalizat din etanol. Se prezintă sub formă de cristale roşii-portocalii cu punctul de topire 147°C.

Compuşii de cobalt, nichel şi cupru s-au obţinut prin metodele citate în literatură [7].

Bis [N(5-formilvaniliden) α aminopiridin] Cobalt (II)

La o soluţie de acetat de cobalt (1 mmol) în alcool fierbinte se adaugă N(5-formilvaniliden) α aminopiridină (2 mmoli) în acetonă. Amestecul se refluxează timp de 1h când apar cristale galben-maron de compus. Se filtrează şi se usucă la vid. Insolubil în solvenţi organici.

Bis [N(5-formilvaniliden) α aminopiridin] Nichel (II)

Soluţiile etanolice fierbinţi de acetat de nichel şi N(5-formilvaniliden) α aminopiridină se refluxează câteva minute. Cristalele verzi-pal care se separă, se spală cu alcool şi eter şi se usucă la vid. Insolubil în solvenţi organici.

Bis [N(5-formilvaniliden) α aminopiridin] Cupru(II)

Acetatul de cupru în metanol şi baza Schiff tot în metanol prin simpla amestecare la cald duce la formarea unor cristale brun închis de produs. Acestea se filtrează, se spală cu eter şi se usucă la vid. Insolubile în solvenţi organici.

Conf. dr. ing. ILEANA ŞERBAN, conf. dr. ing. VASILE ŞERBAN şi conf. dr. ing. ANCA NICOLAE, Universitatea din Bucureşti. Facultatea de Chimie

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au fost făcute la o balanţă magnetică tip Weiss în domeniul de temperatură 293-473 K, variind intensitatea curentului între 220-440 mA. Corecţiile de diamagnetism pentru ligand s-au făcut cu ajutorul constantelor lui Pascal.

Spectrele în UV-VIS au fost înregistrate la un spectrofotometru VSU2 în reflexie în pastilă de MgO în domeniul 300-1000 nm, iar cele în domeniul IR s-au efectuat la un spectrofotometru IR75 în pastilă de KBr.

In concluzie, informaţiile furnizate de măsurătorile magnetice şi spectrale, precum şi corelările cu datele din literatură pentru compuşi analogi cu baze Schiff, permit atribuirea unei structuri tetraedrice pentru compuşii de Co(II), Ni(II) şi Cu(II) cu N(5-formilvaniliden) α aminopiridina.

Rezultate şi discuţii

Combinaţiile complexe de tipul ML_2 (M=Co(II), Ni(II), Cu(II); L=N(5-formilvaniliden) α aminopiridina se obţin deosebit de uşor plecând de la acetaţii metalici respectivi şi baza Schiff, dizolvaţi într-un solvent adecvat. Indiferent de rapoartele molare (M:L) folosite, s-a obţinut acelaşi tip de compuşi.

Rezultatele analizei chimice elementare (tabelul 1) sunt primele informaţii privind compoziţia compuşilor. Faptul că la un atom metalic corespund două molecule de ligand, permite să se tragă concluzia că, atomul de azot aflat în poziţia orto faţă de gruparea azometină din inelul piridinic nu se coordinează la atomul metalic. Prin urmare N(5-formilvaniliden) α aminopiridina este o bază Schiff bidentată.

Compusul cobaltului se prezintă sub formă de microcristale galben-brun, cel al nichelului verde-pal, iar cel al cuprului, brun închis.

Toţi sunt insolubili în solvenţi organici ceea ce a determinat o separare rapidă şi cantitativă din mediul de reacţie, în schimb nu ne-a permis efectuarea unor determinări de conductivitate electrică.

Este cunoscut faptul [7,8] că în cazul compuşilor de nichel cu baze Schiff se pot obţine două forme: una de culoare închisă-paramagnetică, cu structură tetraedrică, alta de culoare deschisă-diamagnetică, cu structură plan-pătrată. Forma paramagnetică se obţine de obicei prin dizolvarea celei diamagnetice în solvenţi inerţi.

Din observaţiile făcute pe un număr mare de compuşi ai nichelului s-a tras concluzia că prezenţa uneia sau alteia din modificaţii depinde de tipul de substituent pe inelele aromatice, de solventul folosit şi de temperatură [4,5].

S-a constatat de asemenea că în cele mai multe cazuri, când substituentul la atomul de azot azometinic este un radical aril, predomină forma paramagnetică [9].

În cazul N(5-formilvaniliden) α aminopiridinei indiferent de solvent şi temperatură, nu s-a separat decât forma paramagnetică de culoare verde-pal, spre deosebire de compusul nichelului cu N(5-formilvaniliden) p-toluidin (1) la care s-au separat ambele forme, una galben-muştar, diamagnetică şi alta roşu-maron, paramagnetică.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE ELEMENTARE

Compusul	C, %	H, %	N, %	M, %	Culoare	P.T.°C
$Co(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	(58,84)	(3,85)	(9,8)	(10,3)	galben - brun	186
	57,9	4,2	10,5	10,1		
$Ni(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	(58,86)	(3,88)	(9,79)	(10,28)	verde - pal	260
	58,1	4,1	10,6	10,15		
$Cu(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	(58,3)	(3,83)	(9,73)	(11,03)	brun închis	235
	57,4	4,4	9,4	10,9		

* Valorile din paranteze sunt cele teoretice

Tabelul 2

FRECVENŢELE CARACTERISTICE ALE BENZILOR DE ABSORBŢIE ÎN UV-VIS PENTRU CHELAŢII METALICI CU N(5-FORMILVANILIDEN) α AMINOPIRIDINA

Compusul	Absorbţiile caracteristice, cm^{-1}	μ_{ef}, MB
$Ni(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	25600, 16150, 12820, 11500	3,24
$Co(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	25600, 18300, 14400	4,56
$Cu(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	25600, 18800, 16350	2,02

Concluzia la care s-a ajuns este aceea că nu întotdeauna se poate corela culoarea cu proprietăţile magnetice ale compuşilor.

Determinările magnetice efectuate pe probe presate, în domeniul de temperatură 293-493 K, au permis calcularea momentului magnetic (μ_{ef}) pentru compuşii sintetizaţi, valori care constituie un argument al configuraţiei tetraedrice (tabelul 2).

Concluziile sunt în bună concordanţă cu observaţiile lui Sacconi [10] care prevede, pentru combinaţiile complexe ale cobaltului cu baze Schiff, o structură tetraedrică, când momentul magnetic este cuprins între 4,2-4,7 MB, în timp ce pentru combinaţiile complexe plan-pătrate, se prevede o valoare a momentului magnetic cuprinsă între 2,1-2,9 MB.

Holm [11] studiază din date magnetice combinaţiile complexe ale nichelului cu baze Schiff şi ajunge la concluzia că pentru compuşii diamagnetici, cu o structură plan-pătrată, momentul magnetic este cuprins între 1,9-2,2 MB, iar pentru cei paramagnetici, cu structură tetraedrică, între 3,1-3,4 MB.

Cum în cazul compuşilor de cupru starea fundamentală efectivă este un orbital nedegenerat, nu există contribuţie orbitală la momentul magnetic al stării fundamentale, şi deci nu există informaţii asupra stereochimiei din date magnetice. Ele completează în schimb pe cele spectrale. Se poate, totuşi, apela la unele observaţii făcute în literatură de către Holm [11] privind compuşii de cupru cu baze Schiff şi anume: culoarea verde corelată cu un moment magnetic cuprins între 1,83-1,86 MB este caracteristică unei configuraţii plan-pătrate, în timp ce culoarea brună şi un moment magnetic sensibil mai mare(1,89-1,92 MB) sunt caracteristice unei configuraţii pseudotetraedrice. Valorile mai mari, în jur de 2 MB observate în unii compuşi ai cuprului, s-ar datora implicării câtorva momente orbitale angulare de la stările excitate, prin cuplare spin-orbită.

Un alt aspect interesant observat în cazul compuşilor de cobalt şi nichel este acela că la temperaturi de peste 200°C îşi schimbă culoarea, respectiv, compusul cobaltului trece de la galben -brun la brun-negru, iar cel de nichel de la verde pal la brun, cei doi compuşi reprezentând deci fenomenul de termocromism.

Informaţiile furnizate de datele magnetice sunt completate cu cele spectrale.În tabelul 2 se prezintă pe lângă momentele magnetice şi benzile de absorbţie în UV-vis pentru combinaţiile complexe prezentate, care la fel ca pentru alţi compuşi metalici cu baze Schiff [7,12] sunt caracteristice structurii tetraedrice.

Spectrele de vibraţie dau, de asemenea, o serie de informaţii privind modificările produse în absorbţiile ligandului coordinat faţă de cel liber. Banda datorită frecvenţei vibraţiei de alungire a grupării C=N apare în ligandul liber la 1625 cm^{-1}. Ea se regăseşte în complecşii de cobalt şi nichel sub forma unei benzi intense cu un vârf ascuţit la 1600 cm^{-1} care se lărgeşte spre bază spre numere de undă mai mari, acoperind şi regiunea caracteristică grupării CHO din molecula ligandului (1680 cm^{-1}).

În cazul compusului de cupru cele două absorbţii apar distincte la 1590 cm^{-1} ($\upsilon_{C=N}$) şi la 1670 cm^{-1}($\upsilon_{C=O}$). Alte diferenţe dintre compuşii de cobalt şi de nichel pe de o parte şi cel de cupru pe de altă parte, se observă în regiunea 680-1050 cm^{-1} unde apar vibraţii caracteristice de deformare ale scheletului ($\partial_{C=C}$). În timp ce în primii compuşi, banda de la 700 cm^{-1} este scindată în două maxime, în cazul compusului de cupru apare nescindată. Aceste diferenţe ar putea fi puse pe seama distorsiei diferite, care apare în complecşii sintetizaţi, de la geometria plan-pătrată la tetraedrică (tabelul 3).

Tabelul 3

FRECVENŢELE CARACTERISTICE IN IR (cm^{-1}) PENTRU COMPLECŞII DE COBALT, NICHEL ŞI CUPRU CU N(5-FORMILVANILIDEN) α AMINOPIRIDINĂ

Compusul	υ, cm^{-1}
$Co(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	1600, 1440, 1400, 1350, 1330, 1260, 1130, 970, 720 690 540 480
$Ni(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	1600, 1450, 1410, 1350, 1330, 1260, 1130, 970, 725, 690, 560, 490
$Cu(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$	1670, 1590, 1380, 1320, 1280, 1120, 990, 700, 580, 500

Regiunea 400-600 cm^{-1} corespunde în general vibraţiilor de alungire ale grupării M-L. Benzile de la numere de undă mai mari (500-600 cm^{-1}) conform datelor din literatură, sunt atribuite absorbţiilor grupării M-O, în timp ce benzile din regiunea 440-530 cm^{-1} la vibraţiile grupării M-N combinate cu vibraţiile datorită inelelor aromatice.

Bibliografie

1. ŞERBAN, I., ŞERBAN, V., NICOLAE, A., MAIOR, O. şi MEGHEA, A., Rev. Chim., (Bucureşti), **44**, nr.5, 1993, p. 441
2. ŞERBAN, I., ŞERBAN, V., NICOLAE, A., Buletin, IPB, 1990, nr.2, p.31
3. ŞERBAN, I., ŞERBAN, V., NICOLAE, A., Buletin, IPB, 1991, nr.1-2, p.42
4. CSASZAR, J. şi KISS, L., Acta Chim. Acad. Hung., **78**, nr. 1, 1973, p.17
5. CSASZAR, J. şi BALOG, J., Acta Chim. Acad. Hung., **87**, nr.4, 1975, p. 321
6. NICOLAE, A. şi MAIOR, O., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr. 3, Bucureşti, 1990, p. 223
7. YAMADA, S., Coord. Chem. Rev., **1**, nr. 4, 1966, p. 415
8. HOLM, R. H., EVERETT, G.W. şi CHAKRAVORTY, A.jr., Prog. Inorg. Chem.., 7, 1966, p. 87
9. BALOG, J. şi CSASZAR, J., Acta Chim. Acad. Hung., **86**, nr. 4, 1975, p. 365
10. SACCONI, L., CIAMPOLINI, M., MAGGIO, F. şi CAVASINO, F.P., J. Amer.Chem.Soc., **84**, 1962, p. 3246
11. HOLM, R.M., J.Amer.Chem.Soc., **83**, nr. 23, 1961, p. 4683
12. HOLM, R.M. şi SWAMINATHAN, K., Inorg.Chem., **1**, nr. 3, 1962, p. 599

Intrat în redacţie: 23 VII 1991

RODICA ROMAN
MARIA GAVRILESCU
ALEXANDRU SAUCIUC
VIRGINIA ASANDULUI

Transferul de masă al oxigenului în bioreactoare cu agitare mecanică

II. Transferul de masă al oxigenului în lichide vâscoase nenewtoniene

C.Z.: 573.6

In the paper an empirical model for gas-liquid oxygen volumetric mass transfer coefficient K_La determination in viscous liquids, as a function of the operating volume, V, operating variables, P/V, N, V_S, and apparent viscosity was established.
The proposed model offers a good concordance between the experimental and predicted values of K_La and may be applied with a 20% maximum error.

În industria de antibiotice transferul de masă al oxigenului din aer spre microorganismele, care respiră, este un factor de primă importanţă, datorită necesităţii de a menţine nivelul oxigenului dizolvat în mediul de cultură peste valorile critice specifice fiecărui microorganism cultivat.

Valoarea coeficientului volumetric global de transfer de masă, K_La, care este o măsură a capacităţii de transfer al oxigenului într-un bioreactor, în care se desfăşoară un proces de biosinteză, este afectată de o serie de factori, dintre care cei mai importanţi sunt: viteza superficială a aerului, intensitatea agitării [1], prezenţa agenţilor antispumanţi şi proprietăţile reologice ale mediului de cultură [2].

Literatura de specialitate cuprinde lucrări ce evaluează transferul de masă al oxigenului din aer în fază lichidă, în medii de biosinteză [3-8].

În prima parte a acestei lucrări, a fost prezentat un model empiric pentru calcularea K_La în funcţie de volumul de lucru şi variabilele de operare. Expresia acestui model este următoarea:

$$K_La = 4,48 \cdot 10^{-3} \cdot V^{0,055} \left(\frac{P}{V}\right)^{0,4} N^{0,5} V_S^{0,5} \qquad (1)$$

şi este valabilă numai pentru sisteme sulfit pentru care viscozitatea este de 1 cP.

Industria de antibiotice implică însă operarea în lichide vâscoase, nenewtoniene, care determină o scădere considerabilă a valorilor K_La [9].

Comportarea reologică a acestor lichide este afectată de compoziţia mediului iniţial de cultivare, de modificările datorate dezvoltării culturii, de concentraţia şi morfologia biomasei, de concentraţia produşilor microbieni. Aceste modificări exercită o influenţă marcantă asupra relaţiei dintre K_La şi variabilele de operare cuprinse în relaţia (1).

Cunoaşterea acestor influenţe este deosebit de importantă, deoarece serveşte la alegerea celui mai potrivit bioreactor pentru biosinteza unui anumit produs şi a variabilelor de operare.

Determinarea K_La în timpul biosintezei se poate face prin metoda gazării dinamice [3], sau prin metoda bilanţului de oxigen [9], metode ce necesită aparatură şi senzori care nu sunt întotdeauna la îndemână, sau implică opriri succesive ale aeraţiei în timpul biosintezei.

Scopul acestei lucrări este de stabili un model empiric, care să ofere posibilitatea determinării K_La în lichide vâscoase nenewtoiene în bioreactoare cu agitare mecanică, în funcţie de variabilele de operare: volum, putere specifică consumată, turaţia agitatorului, viteza superficială de curgere a aerului şi de viscozitatea aparentă de amestecare a lichidului agitat.

Ing. RODICA ROMAN, ing. MARIA GAVRILESCU, chim. ALEXANDRU SAUCIUC şi fiz. VIRGINIA ASANDULUI, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice - Iaşi.

Tabelul 1

CARACTERISTICI GEOMETRICE ALE BIOREACTOARELOR

V	$\frac{H}{D}$	$\frac{d}{D}$	$\frac{h_1}{d}$	$\frac{l}{D}$	n_d
24	1	0,43	1,10	0,10	1
170	1	0,37	0,98	0,12	1
12000	2,94	0,48	0,96	0,14	3

Partea experimentală

Experimentările s-au desfăşurat într-un bioreactor de laborator cu volumul de 24 l ale cărui rapoarte geometrice sunt prezentate în tabelul 1.

Determinările s-au făcut pe lichide vâscoase nenewtoniene model: soluţii de amidon şi CMC, de concentraţii diferite, şi pe lichide de biosinteză transvazate din bioreactoare semiindustriale la diferite vârste ale culturii.

Caracteristicile reologice s-au determinat cu un viscozimetru semiautomat Rheotest-2, lichidele respectând legea puterii:

$$\tau = K\dot{\gamma}^a \tag{2}$$

cu un coeficient de corelaţie de peste 0,9.

In urma interpretării datelor reologice, s-a calculat viscozitatea aparentă de amestecare [10], definită de ecuaţia (3):

$$\eta_{am} = \frac{K}{(8N)^{1-a}}\left(\frac{3a+1}{4a}\right)^a \tag{3}$$

Valorile K_La s-au determinat prin metoda oxidării sulfitului [11] pentru fiecare lichid luat în lucru, la temperatura de 25°C şi presiunea atmosferică.

Rezultate şi discuţii

Datele obţinute pentru diferite valori ale variabilelor de operare, sunt prezentate în tabelul 2.

Aplicând relaţia (1) se poate calcula K_La, care s-ar obţine, dacă lichidul de lucru ar avea comportarea sistemului sulfit.

In lichidul vâscos nenewtonian se obţine valoarea experimentală $\overline{K_La}$.

Valoarea k a raportului între cele două valori menţionate, reprezintă influenţa viscozităţii asupra coeficientului volumetric de transfer de masă al oxigenului:

$$k = \frac{K_La}{\overline{K_La}} \tag{4}$$

Tabelul 2

DATE PENTRU CALCULUL RAPORTULUI MEDIU, $\overline{k}$

η am, cP	P/V, W/m^3	N, rot/h	V_s, m/h	K_La calculat, h^{-1}	K_La experimental, h^{-1}	$k = \frac{K_La}{K_La}$	$\overline{k}$
0	1	2	3	4	5	6	7
1	608	18000	4,683	20,07	17,84	1,125	
1	560	18000	11,7072	30,7	34,20	0,897	
1	510	18000	23,415	41,9	54,06	0,775	
1	4460	30000	4,683	57,5	46,23	1,243	
1	4030	30000	11,707	87,4	86,70	1,008	1,04
1	3600	30000	23,415	118,2	115,12	1,026	
1	6850	36000	4,683	74,7	67,72	1,103	
1	6340	36000	11,707	114,8	98,57	1,164	
1	5840	36000	23,415	157,1	164,48	0,955	
9,24	2240	18000	4,683	33,8	18	1,88	
9,24	1660	18000	11,707	47,5	35,7	1,33	1,53
9,24	1369	18000	23,415	62,2	44,8	1,39	
9,25	2540	24000	4,683	41,05	27	1,52	
9,25	2320	24000	11,707	62,7	42	1,49	1,42
9,25	1980	24000	23,415	83,2	66	1,26	
9,26	4819	30000	4,683	59,3	41	1,45	
9,26	3760	30000	11,707	85,01	63	1,35	1,40
9,26	3610	30000	23,415	118,3	113	1,05	
15,03	4950	30000	4,683	60,0	32	1,875	
15,03	3900	30000	11,707	86,3	52	1,660	1,625
15,03	3790	30000	23,415	120,7	90	1,341	
15,84	2770	24000	4,683	42,5	21	2,02	
15,84	2540	24000	11,707	65,0	39	1,67	1,81
15,84	2301	24000	23,415	88,4	51	1,73	
16,94	2621	18000	4,683	36,0	15	2,4	
16,94	1816	18000	11,707	49,2	23	2,14	2,25
16,94	1600	18000	23,415	66,2	30	2,21	
38,57	4703	30000	4,683	58,7	17	3,45	
38,57	3514	30000	11,707	82,7	26	3,18	2,84
38,57	2466	30000	23,415	101,6	53	1,90	
44,15	2578	24000	4,683	41,3	15	2,75	
44,15	1688	24000	11,707	24	24	2,30	2,30
44,15	1250	24000	23,415	38	38	1,82	
48,55	3653	30000	4,683	53,0	15	3,53	
48,55	3258	30000	11,707	80,3	23	3,49	3,06
48,55	2584	30000	23,415	103,5	48	2,16	

0	1	2	3	4	5	6	7
52,6	1158	18000	4,683	26	12	2,17	
52,6	895	18000	11,707	37	18	2,06	2,05
52,6	720	18000	23,415	48	25	1,92	
54,62	1802	24000	4,68	35,8	12	2,98	
54,62	1583	24000	11,707	53,8	21	2,56	2,50
54,62	1147	24000	23,415	66,9	36	1,86	
61,82	1586	18000	4,683	29,4	9	3,27	
61,82	1180	18000	11,707	41,4	12	3,45	3,21
61,82	900	18000	23,415	52,6	18	2,92	
323,65	8508	36000	4,683	81,5	9	9,06	
323,65	7247	36000	11,707	121,1	18	6,72	7,2
323,65	6770	36000	23,415	166,7	29	5,75	
361	3530	30000	4,683	52,4	7	7,5	
361	3258	30000	11,707	80,3	13	6,2	5,9
361	2466	30000	23,415	102,3	26	3,93	

Reprezentând grafic în coordonate logaritmice variația valorii medii a raportului, $\overline{k}$. cu viscozitatea aparentă de amestecare, η_{am} (fig. 1), se obține o dependență parabolică. Prin metoda celor mai mici pătrate [12] se obține ecuația (5):

$$\ln \overline{k} = 0,011 + 0,097 \ln \eta_{am} + 0,039 \ln^2 \eta_{am} \quad (5)$$

sau:

$$\overline{k} = e^{(0,011 + 0,097 \ln \eta_{am} + 0,039 \ln^2 \eta_{am})} \quad (6)$$

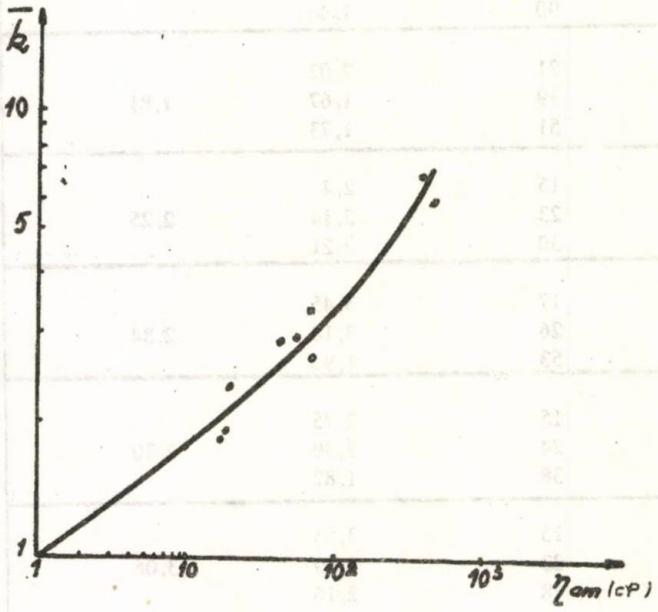


Fig.1. Variația raportului mediu $\overline{k}$ cu viscozitatea aparentă de amestecare, η_{am}

Atunci, $\overline{K_La}$ se poate calcula cu relaţia (7):

$$\overline{K_La} = K_La \cdot \frac{1}{e^{(0,011 + 0,097 \ln \eta_{am} + 0,039 \ln^2 \eta_{am})}} \quad (7)$$

Înlocuind K_La din expresia (1) se obţine:

$$\overline{K_La} = 4,48 \cdot 10^{-3} V^{0,055} \left(\frac{P}{V}\right)^{0,4} N^{0,5} V_s^{0,5} \frac{1}{e^{(0,011 + 0,097 \ln \eta_{am} + 0,039 \ln^2 \eta_{am})}} \quad (8)$$

Coeficientul de corelaţie multiplă între $\overline{K_La}$ şi logaritmul natural al grupului de variabile din membrul drept al ecuaţiei (8), este de peste 0,89, adică 89 % din variaţia K_La se datoreşte variabilelor considerate.

Abaterea standard a împrăştierii valorilor (ln $\overline{K_La}$) experimental faţă de planul de regresie este 1,266.

Modelul empiric [8] stabilit în această lucrare a fost aplicat şi verificat în două bioreactoare pilot ale căror rapoarte geometrice sunt prezentate în tabelul 1, pentru diferite condiţii de operare şi viscozităţi aparente de amestecare.

In paralel, $\overline{K_La}$ a fost determinat prin metoda gazării dinamice, cu un electrod de oxigen tip Clark, sterilizabil.

Relaţia dintre datele experimentale şi cele calculate este prezentată în figura 2, constatându-se faptul că modelul empiric [8], poate fi aplicat cu o eroare maximă de 20 %.

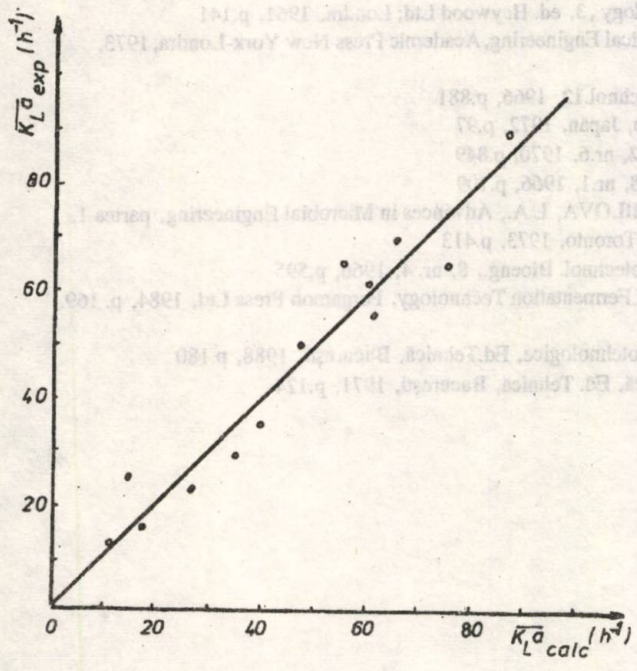


Fig.2. Variaţia valorilor experimentale $\overline{K_La}$ cu cele calculate conform relaţiei(8)

Concluzii

S-a stabilit un model empiric care oferă posibilitatea determinării coeficientului volumetric global de transfer de masă al oxigenului, din fază gazoasă în fază lichidă, pentru medii vâscoase nenewtoniene, în bioreactoare cu agitare mecanică, în funcţie de variabilele de operare: volum, putere specifică consumată, turaţia agitatorului, viteza superficială a aerului, şi de viscozitatea aparentă de amestecare a lichidului agitat.

Notaţii

~~K_La~~ - coeficient volumetric global de transfer de masă al oxigenului în sisteme sulfit (η = 1 cP), h^{-1};

K_La - coeficient volumetric global de transfer de masă al oxigenului în medii vâscoase, h^{-1};

V - volumul de operare, l;

P/V - consumul specific de putere la agitare, W/m^3;

N - turaţia agitatorului, h^{-1};

V_s - viteza superficială a aerului, m/h;

η_{am} - viscozitate aparentă de amestecare, cP;

K - indice de consistenţă, Ns^{-n}/m^2;

a - indice de curgere;

H - înalţimea lichidului în bioreactor, m;

d - diametrul agitatorului, m;

h_1 - înălţimea de la fundul bioreactorului la agitator, m;

I - lăţimea şicanei, m;

n_d - număr de turbine.

Bibliografie

1. RICHARDS, J.W., Progress in Industrial Microbiology ,3, ed. Heywood Ltd; Londra, 1961, p.141
2. AIBA, S., HUMPHREY, A. şi MILLIS, N., Biochemical Engineering, Academic Press New York-Londra, 1973, p.256
3. TAGUCHI, H. şi HUMPHREY, A.E.J., Ferment.Technol.**12**, 1966, p.881
4. JARAI, M., Fermentation Technology Today, Kyoto, Japan, 1972, p.97
5. TUFFILE, C.M. şi PINHO, F., Biotechnol.Bioeng.**12**, nr.6, 1970, p.849
6. STEEL, R. şi MAXON, W.D., Biotechnol. Bioeng. **8**, nr.1, 1966, p.109
7. BIRYUKOV, V.V., BYLINKINA, E.S. şi VOROSHILOVA, L.A., Advances in Microbial Engineering, partea 1, Ed.John Willey, Sons, New York- Londra, Sydney, Toronto, 1973, p.413
8. CHAIN, E.B., GUALANDI, G. şi MORISI, G., Biotechnol. Bioeng., **8**, nr. 4, 1966, p.595
9. STANBURY, P.F. şi WHITAKER, A., Principles of Fermentation Technology, Pergamon Press Ltd, 1984, p. 169.
10. LUNGU, M., Teză de doctorat, Iaşi, 1985, p.172
11. MAGEARU, V., Controlul analitic al produselor biotehnologice, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1988, p.180
12. GLUCK, A., Metode matematice în industra chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971, p.124

Intrat în redacţie: 23 XI 1988

ELENA HOPÂRTEAN
MONICA HORN

Metodă de determinare potenţiometrică a aluminiului în oţeluri înalt aliate

C.Z. : 545.37

A titration complexing method for determining the aluminum in Kenthal type alloys was worked out.

The principle of this method includes the following steps : successive complexing with EDTA function of the pH - of each ion present in the system; selective decomplexing of the Al^{3+} ion with F^- ions; potentiometric titration of the freed EDTA (equivalent to the aluminium in the sample) with titrated copper acetate solution, in the presence of a pair of electrodes, made of EMIS-Pb (Pb selective membrane electrode, in our own manufacture, produced from the $PbS + Ag_2S$ sulphides mixture) and one saturated, calomel reference electrode, of RAD type and having double junction.

The method accuracy, expressed by the results dispersion, is high. The method is also exact, statistically supported by the results of applying the t-criterion of comparing the result (average value) with the one obtained by SAA (real value).

Deşi aluminiul este un element comun, determinarea lui directă şi rapidă în diferite medii complexe ca şi compoziţie chimică, este o problemă dificilă, atât din cauza interferenţei elementelor care-l însoţesc în mod obişnuit cât şi din cauza faptului că, atunci, când se recurge la separări, acestea nu sunt complete.

Estimarea cantitativă a aluminiului din oţeluri înalt aliate, minereuri, zguri, metale de înaltă puritate, s-a realizat prin metode diverse.

Metodele fotocolorimetrice şi spectrofotometrice ocupă un rol esenţial. Literatura de specialitate cuprinde studii variate şi complexe privind determinarea aluminiului cu aluminonă [1-3], cu oxină [4], cu derivaţi ai 8-hidroxichinolinei şi 5-bromosalicilfluoronei [5], cu pirocatecol violet şi săruri cuaternare de amoniu [6], eriocromcianină R [7], ca şi determinarea indirectă, prin fotocolorimetrarea ionului heteropolifosfomolibdat, în relaţie directă cu ionul fosfat, rămas, în exces, după precipitarea aluminiului [8].

Apariţia unor combinaţii complexe pretenţioase între aluminiu şi Crome Fast Pure Blue B cu bromură de cetiltrimetilamoniu [9], sau cu Eriocrom Black T şi difenilguanidină [10] a permis elaborarea unor metode spectrofotometrice ingenioase de determinare a aluminiului din oţeluri, alături de foarte numeroşi ioni potenţial interferenţi.

Se cunosc studii privind determinarea aluminiului prin spectrometrie de fluorescenţă în fier spongios [11], în compuşi ai galiului [12], iar prin fluorescenţă de raze X, în minereuri de fier [13, 14]. În aliajele de cupru şi beriliu [15] s-a aplicat cu succes spectrometria de emisie. mai recent prin aceeaşi metodă s-au determinat formele de aluminiu solubil şi insolubil din oţeluri, prin analiza intensităţii de emisie a liniei aluminiului, în funcţie de timp [16]. Spectrometria în arc electric s-a utilizat pentru determinarea urmelor de aluminiu în fier de înaltă puritate [17]. Prin spectrometrie de absorbţie atomică s-a determinat aluminiul solubil şi insolubil în oţeluri carbon [18], în oţeluri înalt aliate [19] şi în unele feroaliaje [20].

Cromatografia de gaze permite determinarea urmelor de aluminiu extras cu trifluoroacetilacetonă în benzen [21], iar prin titrare amperometrică s-a putut estima cantitativ concentraţia de aluminiu din bauxite [22].

Un sistem de analize prin activarea termică de neutroni, utilizând o sursă ^{252}Cf, s-a folosit pentru determinarea aluminiului în zăcăminte de fier [23].

Dr. chim. ELENA HOPÂRTEAN şi chim. MONICA HORN, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

Mai puţin pretenţioase ca aparatură de lucru, totodată rapide şi eficiente, metodele titrimetrice sunt foarte bogat reprezentate.

Acestea se diferenţiază în funcţie de natura titrantului (fluorură, oximă, EDTA etc), de tipul de indicare al sfârşitului titrării, de modul de eliminare al interferenţelor etc.

Astfel aluminiul a fost determinat prin titrare potenţiometrică, folosind ca titrant fluorura de sodiu, iar ca electrozi, indicatori, fie filamente de Al şi Nicrom [24], fie un electrod fluorură selectiv [25].

Titrările acide-bazice cu indicare chimică [26,27]sau instrumentală, utilizând electrozi de sticlă *p*H-sensibil [28], permit determinarea indirectă a aluminiului, pe baza compusului $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Metodele titrimetrice complexometrice elaborate pentru aceste sisteme foarte complexe sunt ingenioase. In prima fază se impune îndepărtarea ionului feric majoritar, puternic derant. Acest lucru se realizează prin reducere cu acid ascorbic [1, 5, 22], cu zinc metalic [24], sau reducere electrochimică pe catod de mercur [1, 2, 27, 38].

Precipitarea sub formă de $Fe(OH)_3$ [26, 32], mascarea cu acid tioglicolic [36], sau cu o-fenantrolină [5], extracţia cu cupferonă în cloroform [31, 39] etc sunt alte câteva metode de îndepărtare a Fe^{3+} din sistem.

Recent [40] a fost pusă la punct o metodă titrimetrică complexometrică de determinare a aluminiului în materii prime, care conţin mari cantităţi de fier şi mangan, pe baza unui procedeu de separare rapidă a acestuia.

In marea lor majoritate, metodele titrimetrice complexometrice întâlnite în literatura de specialitate constau în determinarea EDTA echivalent aluminiului din probă, acesta rezultând în urma dizlocuirii din complexul $[AlY]^-$ (Y^{4-} = etilendiamintetracetat) cu fluorură (F^-), când apare ionul $(AlF_6)^{3-}$, foarte stabil. EDTA rezultat a fost determinat, utilizând fie soluţie de Fe^{3+} [29, 30], Zn^{2+} [31, 33], Cu^{2+}[34, 35], Pb^{2+} [36], când sfârşitul titrării s-a realizat prin indicare chimică, fie soluţie de Hg^{2+} [37], când sfârşitul titrării s-a stabilit instrumental, utilizând un electrod de argint amalgamat.

Faptul că titrarea excesului de EDTA se poate realiza cu unul din ionii Pb^{2+} sau Cu^{2+} a determinat, utilizarea unor electrozi sensibili la aceşti ioni, ca electrozi indicatori ai sfârşitului titrării, în cazul concret al determinării ionului Al^{3+} în oţeluri înalt aliate.

In această lucrare se elaborează o astfel de metodă potenţiometrică de determinare a unor cantităţi scăzute de aluminiu, în aliaje de tip Kanthal.

Partea experimentală

Reactivi utilizaţi:

S-au utilizat următorii reactivi p.a.: hidroxid de sodiu, acetat de sodiu, acid acetic glacial, fluorură de potasiu, EDTA (Merck), acetat de cupru, acid clorhidric, acid azotic.

Soluţii utilizate:

S-au preparat următoarele soluţii: soluţie tampon acid acetic-acetat de sodiu cu *p*H- = 4,7; hidroxid de sodiu 1M; acetat de sodiu 2M; fluorură de potasiu 2M; soluţie de compoziţie HCl concentrat: HNO_3 concentrat: H_2O 1:1:1 (v:v:v) soluţie de EDTA 5.10^{-2}M de titru cunoscut, obţinută prin cântărire; soluţie de acetat sau azotat de cupru de 5.10^{-2}M, cu titru cunoscut, exprimat în cupru (titrare cu EDTA).

Aparatura şi condiţiile de lucru:

Titrările potenţiometrice complexometrice s-au efectuat la temperatura camerei în condiţii de agitare (agitator magnetic) utilizând, în funcţie de scopul urmărit, o celulă electrochimică formată din electrodul EMIS-Pb de construcţie proprie [42] şi un electrod de referinţă de calomel saturat, cu dublă joncţiune, tip RAD(a doua punte de sare fiind o soluţie KNO_3 1M) şi respectiv un electrod de platină fir de electrod de referinţă RAD.

Principiul metodei, rezultate experimentale şi discuţii

Principiul metodei de determinare elaborate, constă în complexarea succesivă cu EDTA, la *p*H-ul adecvat, al fiecăruia dintre ionii prezenţi în sistem, urmată de decomplexarea selectivă a ionului Al^{3+}, cu ioni F^-, când se formează complexul $[AlF_6]^{3-}$, cu o stabilitate superioară complexului $[AlY]^-$ [41] şi în final, titrarea potenţiometrică a EDTA eliberat (direct corelat cu Al^{3+} din probă) cu soluţie titrată de acetat de

cupru şi indicare instrumentală a punctului de echivalenţă (electrod membrană Pb^{2+} - selectiv, EMIS-Pb, cuplat cu un electrod de referinţă de calomel saturat, cu dublă joncţiune, tip RAD).

Aliajul Kanthal are o compoziţie chimică complexă, în care componentul major, fierul, depăşeşte 70 % (masă) iar restul elementelor prezente (Cr, Co, Ni, Mn şi Al), se află în diferite proporţii.

In privinţa aluminiului, acesta variază în general în limitele 4-6 %.

Pentru elaborarea metodei de lucru s-au avut în vedere consideraţiile teoretice privind stabilitatea complexonaţilor [41] în funcţie de *p*H, de unde rezultă următoarele: ionul Fe^{3+}, majoritar, poate fi determinat cantitativ prin complexare cu soluţie de EDTA, la *p*H=1, realizându-se astfel şi eliminarea sa ca ion interferent, din sistem. La acest *p*H, complexonaţii celorlalte elemente prezente în aliajul Kanthal nu sunt stabili, motiv pentru care aceştia nu perturbă determinarea ionului Fe^{3+}.Sfârşitul etapei de complexare a Fe^{3+} a fost sesizat instrumental prin intermediul potenţialului electrodului de platină (electrod redox).

In etapa a doua, pe baza aceloraşi consideraţii, s-a realizat complexarea cu exces de EDTA a tuturor celorlalţi ioni prezenţi în probă, la *p*H=4,7, excepţie făcând ionul Mn^{2+}, a cărui prezenţă în sistem nu deranjează determinarea ionului Al^{3+} prin metoda propusă.

Excesul de EDTA a fost "neutralizat" prin titrare cu soluţie de acetat de cupru de titru cunoscut, punctul de echivalenţă fiind sesizat instrumental cu ajutorul perechii de electrozi EMIS-Pb+RAD.Electrodul EMIS-Pb, pe bază de AgS + PbS, prezintă un bun răspuns secundar faţă de ionul Cu^{2+}, explicabil prin posibilitatea formării unui strat superficial de CuS, pe baza solubilităţii mult mai scăzute a acesteia faţă de PbS. Ionul Al^{3+} formează cu ionul F^- complexul $[AlF_6]^{3-}$, cu constanta de stabilitate $K[AlF_6]^{3-} = 6,94.10^{+21} > KAlY^- = 1,35.10^{16}$, caracteristică complexului AlY^- [41]. Prin urmare, EDTA poate fi eliberat din complexul corespunzător de către ionul F^-, reacţia de schimb de ligand fiind guvernată de stabilitatea mult diferită a complecşilor formaţi de către cei doi liganzi concurenţi. EDTA corespunde riguros cantităţii de Al^{3+} din probă şi poate fi determinat prin titrare cu soluţie de acetat de cupru de titru cunoscut, ca şi în etapa descrisă anterior.

La adaos de F^-, complexonaţii de Fe^{3+} şi respectiv Cr^{3+} nu se descompun, deoarece constantele de formare ale FeF_3 şi CrF_3 sunt mult prea scăzute în comparaţie cu cele ale complexonaţilor respectivi [41].

Pentru fiecare etapă experimentală s-a elaborat modul de lucru concret, condiţiile optime de dezagregare a eşantioanelor de aliaj Kanthal, concentraţia probelor luate în lucru, a reactivilor utilizaţi, regimul optim de pH şi de temperatură la care se formează complexonaţii respectivi, condiţiile de realizare a titrării potenţiometrice, pentru a obţine salturi nete de potenţial.

Experimentul a fost condus astfel: eşantionul de aliaj Kanthal curat şi degresat, de masă "a"(sub 0,5g, pentru volum final de 200 ml), s-a dezegregat, la încălzire, utilizând amestecul de acizi clorhidric şi azotic în apă distilată, în raportul de volum 1:1:1, până la dizolvarea completă şi încetarea degajării vaporilor nitroşi. S-a continuat cu evaporarea până la sec umed, pentru îndepărtarea avansată a acizilor din sistem. După răcire, proba a fost trecută cantitativ într-un balon cotat de 200 ml, obţinându-se astfel soluţia P.

In paralel, pentru elaborarea metodei de determinare şi pentru verificarea acesteia, s-au efectuat determinări preliminarii pe o soluţie sintetică S, al cărei conţinut aproximează compoziţia probelor practice.

S-au efectuat determinări pe probe de 25 ml, provenite atât de la soluţia de sinteză S, cât şi din soluţia rezultată prin dezagregarea eşantionului de oţel Kanthal, P, respectând următoarele faze de lucru:

1. Titrarea ionului Fe^{3+} la *p*H=1, folosind soluţia EDTA 5.10^{-2} M, de titru cunoscut, în prezenţa unui electrod redox, tip Pt fir şi a unui electrod de referinţă tip RAD.
Rezultatul titrării poate servi la calculul conţinutului de fier, dacă acesta interesează.

2. Complexarea celorlalţi ioni prezenţi (Al^{3+}, Cr^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+}) se realizează la *p*H=4,7 (adaos de tampon acetic), prin adăugarea unui exces de EDTA. Incălzirea la fierbere a probei este necesară pentru a mări viteza de formare în special a complexonaţilor AlY^- şi $CrtY^-$.

Pentru această operaţie este suficient un adaos de 6-8 ml EDTA 5.10^{-2}M, ceea ce asigură şi un oarecare exces.

3. Titrarea excesului de EDTA ("neutralizare") folosind soluţia de $Cu(CH_3COO)_2.5.10^{-2}$M de titru cunoscut T_{Cu}, în prezenţa perechii de electrozi EMIS-Pb+RAD. Etapa este necesară pentru a putea cunoaşte exact volumul de EDTA aferent aluminiului.

Volumul de echivalenţă calculat prin relaţia Hahn-Weiler [43] s-a notat V_1, retitr.

4. Decomplexarea aluminiului cu fluorură, efectuată pe o probă paralelă, prelucrată conform punctelor 1 şi 2, pe baza reacţiei de schimb de ligand:

$$AlY^- + 6F^- \leftrightarrows (AlF_6)^{3-} + Y^{4-}$$

Pentru aceasta s-a adăugat 1 ml soluţie KF 2M şi s-a încălzit la fierbere.

5. Titrarea EDTA eliberat în urma decomplexării aluminiului, alături de excesul asigurat la punctul 2, cu soluţie $Cu(CH_3COO)_2 5.10^{-2}$ M, de titru cunoscut, în prezenţa perechii de electrozi EMIS-Pb+RAD.

Volumul de echivalenţă calculat conform literaturii [43] se notează cu V_2, retitr.

Atât la punctul 3, cât şi la punctul 5, curbele de titrare sunt foarte bine conturate, prezentând un salt net de potenţial, de peste 120 mV, la punctul de echivalenţă.

Diferenţa $V_{2,\ retitr} - V_{1,\ retitr} = V$ (1)

reprezintă volumul soluţiei de acetat de cupru corespunzător complexonului angajat de aluminiu şi serveşte la calculul cantităţii de aluminiu din probă.

Rezultatele determinărilor efectuate pe proba sintetică S sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII ALUMINIULUI DIN SOLUŢIA DE SINTEZĂ *S*

Nr. crt.	V, ml $V_{2,\ retitr} - V_{1,\ retitr}$	X_i, gAl*
0	1	2
1	1,88	$2,54 . 10^{-3}$
2	1,84	$2,49 . 10^{-3}$
3	1,83	$2,47 . 10^{-3}$
4	1,83	$2,47 . 10^{-3}$
5	1,83	$2,47 . 10^{-3}$
6	1,87	$2,53 . 10^{-3}$
7	1,83	$2,47 . 10^{-3}$
8	1,84	$2,49 . 10^{-3}$
9	1,83	$2,47 . 10^{-3}$
10	1,82	$2,46 . 10^{-3}$
11	1,79	$2,41 . 10^{-3}$
12	1,84	$2,49 . 10^{-3}$
13	1,85	$2,50 . 10^{-3}$
14	1,83	$2,47 . 10^{-3}$
15	1,87	$2,53 . 10^{-3}$

* Volumul probei este 25 ml

In coloana 1 sunt trecute valorile V(ml) calculate cu ajutorul formulei 1, pe baza valorilor experimentale V_2, retitr şi V_1, retitr.

Conţinutul de aluminiu din probă este prezentat în coloana 2 şi a fost calculat cu formula:

$$X_i = \frac{V.T_{Cu} \cdot M_{Al}}{M_{Cu}} \text{ gAl}, \qquad (2)$$

unde: V = volumul de cupru $Cu(CH_3COO)_2$, calculat conform formulei 1: $_{Cu} = 3,185.10^{-3}$, g/ml; $M_{Al} = 26,98$; $M_{Cu} = 63,55$.

Rezultatele obţinute, prezentate în coloana 2 au fost prelucrate statistic conform literaturii [41].

Valoarea medie a conţinutului de aluminiu din proba sintetică de 25 ml este $\overline{X} = 2,48.10^{-3}$ g; dispersia valorilor experimentale din coloana 2 este $s^2 = 10,85 \cdot 10^{-10}$, respectiv abaterea standard $s = 3,29.10^{-5}$.

Variabila t, pentru P=95 % şi $k = n$ -1=14, are valoarea 2, 15 încât valoarea intervalului de încredere $t \cdot s$ =2, 15.3, $29.10^{-5} = 7,1.10^{-5}$.

Conţinutul de aluminiu, X (g) se exprimăstatistic astfel:

$$\overline{X} - t \cdot s < X < \overline{X} + t \cdot s \qquad (3)$$

Inlocuind valorile calculate, se obţine:

$$2,409 \cdot 10^{-3} \text{ g Al} < X < 2,551 \cdot 10^{-3} \text{ g Al}$$

Având în vedere valoarea scăzută a dispersiei rezultatelor experimentale $s^2 = 10,85 \cdot 10^{-10}$, pentru o valoare medie $X = 2,48.10^{-3}$ g Al se apreciază că metoda este caracterizată printr-o bună precizie.

Metoda a fost verificată pe mostra de oţel Kanthal P, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul 2.

S-a lucrat pe probă de 2,4744 g Kanthal, pentru volum final de 1 l.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND CONŢINUTUL PROCENTUAL IN ALUMINIU, AL ALIAJULUI KANTHAL(P = 2,4744 g)

Nr. crt.	V, ml $V_{2,\ retitr} - V_{1,\ retitr}$	X_i, % Al
0	1	2
1	2,46	5,38
2	2,48	5,42
3	2,51	5,49
4	2,47	5,40
5	2,52	5,51
6	2,48	5,42
7	2,47	5,40
8	2,48	5,42
9	2,47	5,40
10	2,48	5,42
11	2,48	5,42
12	2,50	5,47
13	2,49	5,44
14	2,50	5,47

Conţinutul de aluminiu (coloana 2) exprimat în % Al, s-a calculat cu formula 4:

$$\% \text{ Al} = V \cdot T_{Cu} \cdot \frac{M_{Al}}{M_{Cu}} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{V_{final}}{V_{probă}} \qquad (4)$$

Unde : a este mărimea probei, în grame;

V_{final} ; - volumul la care s-a adus proba;

$V_{probă}$ - cota parte titrată,

iar restul factorilor au semnificaţiile prezentate anterior.

Rezultatele din coloana 2 au fost prelucrate statistic după modelul prezentat anterior. S-a găsit $\overline{X} = 5,43$ %, $s = 3,82.10^{-2}$, iar t tabelar [41], pentru $P = 95$ % şi $k = n - 1 = 13$, are valoarea 2,16 respectiv $t \cdot s = 8,1.10^{-2}$. Conţinutul de alunminiu, în procente X(% Al) se exprimă statistic astfel:

$$5,35 \text{ % Al} < X < 5,51 \text{ % Al}$$

In scopul caracterizării metodei, s-a comparat valoarea $\overline{X} = 5,43$ % Al cu conţinutul determinat prin spectrometrie de absorbţie atomică, SAA (5,45 % Al), considerat ca reflectând valoarea adevărată A,

$$t = \frac{|\overline{X} - A|}{s_{\overline{X}}}, \text{ în care } s_{\overline{X}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 1.02 \cdot 10^{-2}$$

S-a obţinut $t_{calc} = \frac{|5,43 - 5,45|}{1,02 \cdot 10^{-2}} = 1,959$

aplicând criteriul t.

Se constată că $t_{calc} = 1,959 < t_{95,k=13} = 2,16$, deci rezultatul obţinut prin metoda potenţiometrică nu diferă statistic de cel obţinut prin spectrometria de absorbţie atomică, considerat ca valoare adevărată, respectiv metoda propusă dă rezultate exacte, raportată la cea prin SAA.

In concluzie, se apeciază că metoda bazată pe titrarea complexometrică cu indicare instrumentală a punctului de echivalenţă este caracterizată printr-o bună precizie şi exactitate.

Bibliografie

1. SHIZURYA, MAEKAWA, KIYOTOSHI, KATO, MASANORI SAKURAI; Bunseki Kagaku, **15**, nr. 8, 1966, p. 852, (C.A. 66/1967, 91321 g)
2. DORADO, M.T.şi GOMEZ COEDO A., Rev. Metal (Madrid), **14**, nr. 1, 1978, 37, (C.A. 92/1980, 226001 n)
3. DORADO, M.T., şi GOMEZ, COEDO A., Sel. Fundicion 1979, p.129, Tecnipress Editorial, C.A., Bilbao, Spania, (C.A. 91/1979, 203781 h)
4. SHIGESAWA, KAZUO şi TSUKUMO, CHIGAKU, **13**, 1978, 38, (C.A. 91/1979 48905 e)
5. BIRYUK, E.A. şi KOSTENKO, I.G., Zavod Lab. **46**, nr. 4, 1980, p.293, (C.A. 92/1980, 226075 q)
6. KORENAGA, TAKASHI, MOTOMIZU SHOJI şi TOEI KYOJI, Talanta, **27**, nr. 1, 1980, p.33, (C.A.92/198052759 s)
7. ELENKOVA, N., TSONEVA, R., NEDELCHEVA, Ts., BOIKOVA, D., VESELINOVA R. şi TSANOVA M., Metalurgiya, (Sofia), **34**, nr. 11, 1979, p.11, (C.A. 92/1980, 208371 d)
8. DYMOV, A.M. şi KORENEVA, V.V., Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii Chernaya Met., **3**, 1961, p. 192, (C.A. 55/1961 17350 g)
9. MARTIRE, C. şi HAINBERGER, L., Mikrochim. Acta, **2**, nr. 3-4, 1985, p.223, (C.A. 104/1986, 179291 m)
10. BLACK, T., BASARGIN, N.N. şi KAFAROVA A.A., Zavod. Lab. , **50**, nr. 1, 1984, p.14, (C.A. 101/1984, 221540 g)
11. SHERMER, G., Radex Rundsch. , **2**, 1979, p.944, (C.A. 91/1979, 133462 c)
12. GRAMATSKII, V., Electromagn. Izluch. Sredakh, 1979, p.52, (C.A. 92/1980, 208413 u)
13. FUJINO, N., MATSUMOTO, Y., OIDA, A., YAMAJI, M. şi WAKI T., Sumitomo Kinzoku, **36**, nr.4, 1984, p.333, (C.A. 102/1985, 29077 r)
14. HELAN, V. şi SPACEK, P., Hutn. Listy, **40**, nr, 9, 1985, p.651, (C.A. 104/1986, 28105 c)

15. KANG TSE-CIANG, FEN HSI HUA HSUEH, **6**, nr. 2, 1978, p. 106, (C.A. 92/1980, 121193 y)
16. SLICKERS, K., Brevet Germania nr. 3244164, 30 mai, 1984, (C.A. 101/1984, 221719 x)
17. KAWAMURA KAZNO, WATANABE TOSHIO, WATANABE SHIRO, MORITA NORIO şi FURUKAWA TAKESHI, Bunko Kenkyu, **16**, nr. 5, 1968, p.22, (C.A. 69/1968, 56731 f)
18. RADIONOVA, V.N., Zavod. Lab. **50**, nr. 8, 1984, p. 25, (C.A. 101/1984, 2211592 a)
19. CZYS, J., Hutn. Listy, **39**, nr. 10, 1984, p.745, (C.A. 102/1985, 38936 x)
20. JURCZYK, J., GLENC, T., SHEYBAL, I. şi SWIDERSKA, K., Chem. Anal. (Varşovia), **29**, nr. 5, 1984, p.5441 (C.A. 103/1985, 134065 d)
21. MORIE, G.P. şi THOMAS R., SWEET, Anal.Chem.Acta, **34**, nr. 3, 1966, p.314
22. TSERKOVNITSKAYA, I.A. şi DAIBI, L., Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khi.m, nr. 2, 1979, p.70, (C.A. 92/1980, 33301 b)
23. HOLMES, R.J., Aimm Proc. nr. 290, (febr), 1985, p.99, (C.A. 103/1985, 115264 b)
24. MALININA, R., D. şi PTUSHKINA, E.V., Sb.Tr.Tsentr. Nauchn-Issled. Inst. Cernoi Met., **19**, 1960, 51, (C.A. 56/1962, 14910 g)
25. TOMASEVIC-CANOVIC, M.R. şi PUPEZIN DUSANKA, D., Glas.Hem.Drus. Belgrad, **44**, nr. 3, 1979, 219, (C.A. 91/1979, 150629 e)
26. STEFKIN. F.S., RYBKINA M.Y., SEVAT 'ZANOVA G.F. KAREL 'SKAYA, Uch.Zap. Morodowsk, Gos. Univ. **46**, 1965, p.40, (C.A. 65/1966, 17677)
27. BORUN, G.A. Anal Chem. **34**, 1962, 1166, (C.A. 57/1962, 9195 i)
28. ROMANOVA, A.D., MICHNIK, M.A. şi GLAZHKOVA, Khim.Prom.-st. Ser.Metody Anal.Kontrolya, Kach.Prod Chim. Prom-sti, nr. 7, 1979, p.27 (C.A. 92/1980, 33277 y)
29. KUNIHIRO, MORI, BUNSEKI KAGAKU, **11**, 1962, p.763, (C.A. 57/1962, 10518 a)
30. TSUTOMU MATSUO, MASAHIRO SUGAWARA, bunseki Kagaku, **9**, 1960, p.706, (C.A. 57/1962, 4011 e)
31. BHARGOVA, Om.P., Talanta, **26**, nr.2, 1979, p.146
32. RAY, A.K., RUIKAR, M.R., SRIVASTAVA, S.C. şi TARSEKAR, V.K., Indian J. Technol. **17**, nr.11, 1979, p.443, (C.A. 92/1980. 208380 f)
33. FURLANI, A.D., Gazz.Chim.Ital. **90**, 1960, p.1380
34. SKRIVANEK, V. şi KLEIN, P., Z.Anal.Chem., **184**, 1961, p.360
35. BERMEJO, MARTINEZ, F., şi MARGALET, A., Inform. Quim. Anal, (Madrid), **18**, nr.2, 1964, p.35, (C.A. 62/1965, 17 h)
36. PRIBIL, R. şi VESELY, V., Talanta **8**, 1961, p.880
37. KHALIFIA, H., GHONAIM A.K. şi ISMAIL, I.A., Egypt. J.Chem. **19**, nr. 5, (pub 1978) p. 897 (C.A. 91/1979, 185973 q)
38. KURJAKOVIC M. şi PLEPELIC R., Khem.Ind, **16**, nr. 8, 1965, p.650, (C.A. 64/1966, 10386 g)
39. KABANNIK, G.T. şi NAZARCHUK, T.N., Zavodsk.Lab. **28**, 1962, p.546, (C.A. 58/1963, 2830 f)
40. NEDELCHOVA, T.S., BOLKOVA, D., ELENKOVA, N. şi KOSTANDINOVA L., Metallurgiya (Sofia), **40**, nr. 1, 1985, p. 28, (C.A. 103/1985, 226510 y)
41. LITEANU, C. şi HOPÂRTEAN, E., Chemie Analitică Cantitativă, Volumetria. Ed.Didactică şi Pedagogică Bucureşti. 1972
42. HOPÂRTEAN, E. şi HORN, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr.3, 1990, p.252
43. HAHN, F. şi WEILER, Z., Z.Anal.Chem. **69**, 1926, p.417

Intrat în redacţie: 5 III 1991

MIHAI V. POPA
CRISTINA CIMPOERU
OANA IOACHIMESCU
GHEORGHE BEIZADEA

Studiul asupra coroziunii ţevilor de oţel ale unui evaporator din industria zahărului

C.Z.: 620.193.28

This study was meant at finding certain possibilites to reduce the corrosion in the evaporation units of the sugar syrup processing plant.
The research works were directed at the pH and chlorine ions content determinations in the thin juice, at a metallurgical selection to find a metallic material to be used in manufacturing the tubes for the evaporation units, at the possibility to protect the tubes in the corrosive medium aggressiveness by reducing the dissolved oxygen content.

Pagubele provocate prin accentuarea fenomenelor de coroziune în industria zahărului, de predilecţie în corpurile de evaporaţie, au dus la necesitatea analizării complete a tuturor factorilor, care ar putea fi implicaţi în aceste fenomene.

Siropurile de zahăr vehiculate în corpurile de evaporaţie au o compoziţie complexă, care poate varia în funcţie de anumiţi factori : - calitatea sfeclei de zahăr şi a solului în care aceasta a fost cultivată; - gradul de coacere a sfeclei de zahăr ; - cantitatea de ioni de calciu şi clor existenţi în sirop.

Toţi aceşti factori influenţează *p*H-ul siropului de zahăr având un rol important asupra coroziunii evaporatoarelor din industria zahărului. Astfel, s-a constat că [1] la valori de *p*H cuprinse între 8,1 şi 9,5 vitezele de coroziune ale ţevilor din oţel carbon ale evaporatoarelor, scad cu creşterea *p*H-lui.

Practic, în procesul de prelucrare a sfeclei de zahăr, pot avea loc diferite reacţii chimice între componentele zemurilor (siropului de zahăr) şi oxigenul, azotul sau dioxidul de carbon dizolvate în acestea.

Aceste reacţii duc la variaţia alcalinităţii acestor zemuri, de cele mai multe ori cu tendinţa de reducere a acesteia. Scăderea *p*H-lui zemurilor poate fi datorată şi prelucrării unei sfecle de zahăr necoapte sau cultivării ei într-un teren secetos.

Un alt factor care influenţează corosivitatea zemurilor este conţinutul în ioni de clor, care conduce la apariţia coroziunii de pitting a ţevilor evaporatoarelor.

În mod normal, în soluţiile industriale de la fabricile de zahăr, conţinutul în ioni de clor este foarte scăzut. În cazul, însă, în care se lucrează cu instalaţii de dedurizare a apei cu schimbători de ioni, există posibilitatea ca siropul de zahăr să conţină cantităţi mai mari de ioni de clor, provenite din spălarea insuficientă a coloanei schimbătoare de ioni.

Coroziunea evaporatoarelor din industria zahărului se atribuie [2-4] în mare măsură elementelor de aerare diferenţială şi deci prezenţei oxigenului în sirop. În medii neutre sau slab alcaline, coroziunea materialelor feroase decurge după reacţiile de electrod :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad \text{(r. anodică)} \qquad (1)$$

$$1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^- \quad \text{(r. catodică)} \qquad (2)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

Se poate spune că, reacţia de depolarizare cu oxigen constituie condiţia esenţială pentru producerea procesului de coroziune a materialelor metalice din evaporatoarele din industria zahărului. Deci, îndepărtarea oxigenului din

Dr.chim. MIHAI V. POPA, chim. CRISTINA CIMPOERU, chim. OANA IOACHIMESCU şi ing. GHEORGHE BEIZADEA, Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.

siropul de zahăr atât prin metode fizice (dezaerare) cât şi chimice (dezoxigenare sau dezactivare) ar fi una din principalele metode de combatere a coroziunii evaporatoarelor din industria zahărului.

O altă metodă de combatere a coroziunii [5] din industria zahărului este fosfatarea ţevilor evaporatoarelor.

Aceasta constă în acoperirea pe cale chimică sau electrochimică a materialului metalic cu un strat protector de fosfaţi.

Alături de metodele de combatere prezentate, -dezaerare, dezoxigenare şi fosfatare, selecţia metalurgică a materialelor din care sunt confecţionate ţevile evaporatoarelor este deosebit de importantă. Ţevile evaporatoarelor confecţionate din oţel carbon de cele mai multe ori nu pot fi folosite nici măcar pe durata unei singure campanii de fabricare a zahărului, acestea având viteze de coroziune de ordinul 1-2mm/an în zeama subţire, la 85^0C [5]. Aceasta se datoreşte în principal reacţiei de reducere a oxigenului existent în sirop şi formării pe suprafaţa oţelului a unor pile locale de coroziune, care apar ca urmare fie a depunerilor de săruri de calciu, fie a unor depuneri catodice de cupru.

Acestea din urmă sunt rezultatul atacului corosiv intercristalin al amoniacului aflat în zemuri, asupra ţevilor de alamă existente în acelaşi evaporator (cazul evaporatoarelor construite atât cu ţevi de oţel de carbon, cât şi cu ţevi de alamă) sau intr-o altă instalaţie aflată înaintea evaporatorului confecţionat din ţevi de oţel. Fenomenele de coroziune asupra ţevilor de oţel carbon sunt deosebit de intense la zona de separaţie apă-abur.

Nu acelaşi fenomen se observă în cazul când ţevile evaporatorului sunt confecţionate din oţel inoxidabil feritic (Fe-Cr) sau austenitic (Fe-Cr-Ni), vitezele de coroziune a acestora în evaporatoarele din industria zahărului, fiind mai mici de 0,003mm/an [6,7]. Utilizarea alamelor şi bronzurilor la fel ca şi a aluminiului sau ale unora din aliajele sale, este recomandată atât pentru ţevi, cât şi pentru alte subansamble care lucrează în industria zahărului [6].

În afară de factorii corosivi enumeraţi anterior (*p*H, conţinutul de oxigen, conţinutul în ioni de clor) în zemurile prelucrate la fabricile de zahăr apar şi probleme legate de conţinutul de ioni de calciu. Aceşti ioni pot precipita pe suprafaţa ţevilor sub formă de săruri insolubile de calciu.

S-a constatat statistic că [5] la fabricile dotate cu instalaţii de dedurizare prin schimbători de ioni, procesul de coroziune a evaporatoarelor este mai frecvent şi mai intens decât la fabricile care nu au astfel de instalaţii. Această diferenţiere este pusă pe seama depunerilor de săruri de calciu insolubile pe ţevi, depuneri care izolează metalul de acţiunea corosivă a mediului, deci cu rol de protecţie anticorosivă. Cercetările în acest sens au arătat [8] că 5-6^0G duritate a siropului de zahăr (1^0G = 1 mg CaO/100 ml soluţie) este cea care conferă protecţia anticorosivă a ţevilor evaporatoarelor fără a împiedica transferul termic.

Studiul de faţă a ţinut cont de influenţa tuturor factorilor corosivi asupra ţevilor evaporatoarelor din industria zahărului, factori enumeraţi deja : *p*H, conţinut de oxigen, conţinut în ioni clor şi calciu ai siropului de zahăr şi de posibilitatea protecţiei anticorosive a ţevilor evaporatoarelor : selecţie metalurgică, dezaerare - dezoxigenare, protecţie prin fosfatare sau prin depunere de săruri de calciu insolubile, în scopul reducerii corosivităţii ţevilor evaporatoarelor din industria zahărului.

Partea experimentală

Cercetările experimentale din acest studiu au urmărit determinarea *p*H-ului zemurilor industriale (siropului de zahăr) atât înainte, cât şi după staţia de decalcifiere şi înainte şi după evaporatorul din treapta a II-a, zona cea mai puternic afectată de procesul corosiv.

Determinarea cantităţii de ioni de clor (g/l) s-a efectuat în laborator prin metoda Volhard, pe aceleaşi soluţii, cărora li s-a determinat *p*H-ul.

Calculul pentru aflarea conţinutului în ioni de clor, s-a făcut pe baza formulei :

$$Cl\% = \frac{(A \times N_1) - (B \times N_2) \times 0,035453}{W} \times 100$$

în care : A este cantitatea de soluţie de $AgNO_3$ ml ;

B - cantitatea totală de NH_4SCN, ml ;

N_1 - normalitatea soluţiei de $AgNO_3$;

N_2 - normalitatea soluţiei de NH_4SCN;

W - masa de probă folosită, g.

S-a determinat de asemenea conţinutul de ioni de calciu şi ioni de fier din datele de duritate a siropului din treapta I şi II de evaporare.

Pentru îndepărtarea oxigenului din zeama subţire de zahăr s-a utilizat metoda dezoxigenării cu sulfit de sodiu, pe baza reacţiei :

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

Această metodă - sulfitarea - se aplică în industria zahărului la prelucrarea zemurilor înaintea alimentării evaporatoarelor [9]. Necesarul de sulfit de sodiu este dat de relaţia :

$$g = 7,9 \frac{K_1}{K_2} CO_2$$

în care : g este cantitatea de sulfit de sodiu tehnic, g/m^3 ;

K_1 - coeficient de exces de Na_2SO_3 (~ 1,1 - 1,25) ;

K_2 - proporţia de sulfit pur (Na_2SO_3) în sulfit tehnic ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$), coeficient subunitar ;

CO_2 - concentraţia de O_2 din mediu, mg/l ;

7,9 - consumul teoretic (în mg) de sulfit de sodiu anhidru necesar pentru legarea a 1 mg de O_2.

Se recomandă ca sulfitarea să se facă la temperatura de minim 85° C, sub formă de soluţie de maxim 10% Na_2SO_3 cu un exces de minim 1-2 mg/l, cu ajutorul unor dozatoare.

Analiza concentraţiei de oxigen s-a efectuat cu un analizator de oxigen tip : Galvanic Cell Oxigen Analyser - USA.

Având în vedere limitele de lucru ale acestui aparat (temperatura maximă de 45^0C), precum şi faptul că oxigenul se desoarbe rapid, datele s-au obţinut în soluţii proaspăt recoltate şi răcite la 40-45^0C. Sulfitul de sodiu s-a adăugat, conform formulei prezentate, revenind 2 l soluţie 10% Na_2SO_3 la 1000 l sirop de zahăr.

Protecţia prin fosfatare a ţevilor de oţel carbon ale evaporatorului s-a efectuat conform STAS 7969/85.

Eşantioanele metalice (OLC - 35) fosfatate au fost testate atât în laborator, cât şi industrial în corpurile de evaporare I şi II, vitezele de coroziune fiind date din determinările gravimetrice, prin indicele gravimetric Kg ($g/m^2 \cdot h$) şi prin indicele de penetraţie p (mm/an).

Tot prin metoda gravimetrică au fost cercetate diverse materiale metalice pentru selecţia metalurgică a ţevilor, din care să se confecţioneze evaporatoarele.

Compoziţia chimică a aliajelor feroase sau neferoase testate este dată în tabelele 1 şi 2.

Testele au fost efectuate atât în laborator, cât şi industrial în evaporatoarele I şi II, pe eşantioane de dimensiuni bine determinate, care s-au pregătit conform standardelor în vigoare prin şlefuire, decapare, degresare şi uscare.

Rezultate şi discuţii

Determinările de *p*H şi concentraţie în ioni de clor a siropului de zahăr, din procesul industrial de fabricare a zahărului, au fost efectuate în laborator şi sunt redate în tabelul 3.

După cum se observă din tabelul 3, valorile de *p*H ale siropului (zemurilor) de zahăr sunt destul de scăzute, fapt ce ar pune în evidenţă existenţa corosivităţii ridicate a ţevilor evaporatorului II. Cantitatea de ioni de clor este mai mare cu un ordin de mărime faţă de cea a apei proaspete (0,05 - 0,067g/l ioni clor). Acest conţinut în ioni clor, foarte redus totuşi, nu poate fi urmarea unei spălări insuficiente a coloanei schimbătoare de ioni, care

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ALIAJELOR FEROASE TESTATE ÎN MEDIILE DIN INDUSTRIA ZAHĂRULUI

Tip de oţel	Compoziţie chimică, %									
	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	Al
OLC 35	0,39	0,80	0,040	0,035	-	-	-	-	-	-
14CrMo4	0,18	0,70	0,040	0,040	0,35	1,00	-	0,55	-	-
10CrMo10	0,15	0,70	0,040	0,040	0,50	2,50	-	1,10	-	-
W.1.4006	0,12	≤1,00	≤0,030	≤0,045	≤1,00	14,00	-	-	-	-
W.1.4016	≤0,10	≤1,00	0,030	≤0,045	≤1,00	18,00	-	-	-	0,30
W.1.4510	≤0,10	≤1,00	0,030	≤0,045	≤1,00	18,00	-	-	≥ 7xC	-
W.1.4306	0,30	2,00	0,030	≤0,045	≤1,00	20,00	10,5	-	-	-
W.1.4541	0,12	2,00	0,030	≤0,045	≤0,80	19,00	9,5	-	0,70	-
W.1.4571	0,10	2,00	0,030	≤0,045	≤1,00	18,50	13,5	2,50	0,50	-
W.1.4435	0,03	2,00	0,030	≤0,045	≤1,00	18,50	12,00	-	-	-
OLT-35K	0,17	0,40	0,045	0,040	0,35	-	-	-	-	-

Tabelul 2

COMPOZIŢIA CHIMICÀ A ALIAJELOR NEFEROASE TESTATE ÎN MEDIILE DIN INDUSTRIA ZAHĂRULUI

Tip aliaj	Compoziţie chimică, %									
	Cu	Sn	Pb	Fe	Zn	Al	Mn	Mg	Si	Cr
Alamă	62,58	0,12	0,14	0,04	Rest	-	-	-	-	-
Aliaj 1050	<0,05	-	-	<0,35	<0,05	99,6	<0,03	<0,03	0,25	-
Aliaj 3003	<0,20	-	-	<0,70	<0,10	Rest	<5,00	-	<0,60	-
Aliaj 6061	<0,40	-	-	<0,70	<0,25	Rest	<0,15	1,20	0,80	0,35
Aliaj 5052	<0,10	-	-	<0,45	<0,10	Rest	<0,10	2,80	-	0,35
Aliaj 5056	<0,10	-	-	<0,40	<0,10	Rest	<0,20	5,60	<0,30	0,20

Tabelul 3

VALORILE *p*H ŞI CONCENTRAŢIA ÎN IONI DE CLOR ALE SIROPULUI DIN PROCESUL DE FABRICARE DIN INDUSTRIA ZAHĂRULUI

Locul de recoltare a probelor	Valoarea *p*H	Concentraţia ioni clor, g/l
Înaintea staţiei de decalcifiere	3,0	0,32
După staţia de decalcifiere	3,5	0,27
Înaintea evaporatorului II	4,0 - 4,2	0,31- 0,32
După evaporatorul II	4,2 - 5,0	0,29

Tabelul 4

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE, ÎN ZEAMĂ RECOLTATĂ ÎNAINTE DE STAŢIA DE DECALCIFIERE (soluţia 1)

Tipul materialului	$\bar{K}g$, $g/m^2 \cdot h$	p, mm/an
OLC - 35	$1,050 \cdot 10^{-3}$	$1,100 \cdot 10^{-3}$
14CrMo4	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$
10CrMo10	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
W.1.4006	0	0
W.1.4016	$2,07 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
W.1.4510	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$10,63 \cdot 10^{-5}$
W.1.4306	$3,176 \cdot 10^{-6}$	$3,529 \cdot 10^{-6}$
W.1.4541	$3,456 \cdot 10^{-6}$	$3,840 \cdot 10^{-6}$
W.1.4571	$4,441 \cdot 10^{-6}$	$4,934 \cdot 10^{-6}$
Alamă Am - 63	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Aliaj Al . 1050	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al. 3003	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al. 6061	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$6,35 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al . 5052	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al . 5056	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$

ar fi mărit conţinutul în ioni clor de 10 sau 100ori. Influenţa conţinutului scăzut de ioni clor a siropului de zahăr, prezentat în tabelul 3, nu poate fi singura cauză a deteriorării prin coroziune observată la ţevile evaporatorului II.

Determinările vitezelor de coroziune ale eşantioanelor metalice din care sunt confecţionate ţevile evaporatorului II, cât şi ale altor materiale studiate, sunt prezentate în tabelele 4-7, după un timp de expunere de 1272 h, la 80^0C, în condiţii staţionare (de laborartor) a soluţiilor de zemuri de zahăr.

Din datele prezentate în aceste tabele se observă că rezistenţa cea mai bună la coroziune o au oţelurile inoxidabile (W.1.4006, W.1.4016, W.1.4510, W.1.4306, W.1.4541, W.1.4571) în toate cele patru soluţii, încadrându-se după vitezele de coroziune în clasa materialelor "perfect stabile". Tot din aceleaşi date, oţelul OLC-35 şi oţelurile slab aliate 14CrMo4 şi 10CrMo10, la fel ca şi alama Am-63, se clasifică în categoria materialelor "foarte stabile". Cea mai slabă rezistenţă o au cele cinci tipuri de aliaje de aluminiu testate (1050, 3003, 6061, 5052, 5056), care fac parte din clasa materialelor "relativ stabile".

Rezultatele experimentale ale testelor de coroziune în condiţii dinamice(industriale) ale mediului (siropului de zahăr) sunt prezentate pe aceleaşi materiale metalice, în tabelele 8 şi 9. Timpul de expunere a probelor a fost de 2376 h.

Pe baza acestor rezultate se poate observa o viteză de coroziune mult mai ridicată decât cea obţinută în condiţii de laborator. Se poate spune astfel că, oţelul carbon OLC - 35, oţelurile slab aliate 10CrMo10, 14CrMo4, precum şi aliajele de aluminiu sunt inutilizabile pentru confecţionarea ţevilor evaporatoarelor din industria zahărului. Rămân în discuţie doar alama Am-63, oţelurile inoxidabile feritice (W.1.4006, W.1.4016 şi W.1.4510) şi mai ales oţelurile inoxidabile austenitice (W.1.4306, W.1.4541, W.1.4571 şi W.1.4435). Utilizarea acestora trebuie pusă în acord cu datele obţinute din studiile de *p*H, de concentraţie a ionilor de clor din siropurile de zahăr vehiculate în evaporatoarele din industria zahărului, precum şi cu datele experimentale rezultate din micşorarea agresivităţii mediului, fie prin protecţii anticorosive (fosfatare, depunere de săruri insolubile de calciu pe ţevile evaporatoarelor), fie prin dezaerarea şi dezoxigenarea siropului de zahăr.

Astfel, în tabelul 10 este prezentată comportarea la coroziune a oţelului OLC-35 fosfatat supus condiţiilor industriale din corpurile de evaporare.

Pe baza rezultatelor din tabelul 10 se poate spune că, procedeul de fosfatare nu a dat proprietăţi anticorosive oţelului pe care a fost aplicat. Se poate chiar remarca o creştere a vitezei de coroziune faţă de oţelul nefosfatat (din compararea datelor tabelului 10 cu cele din tabelele 4-9). Deci, în urma acestor constatări se poate trage concluzia că fosfatarea este ineficientă şi nu se poate recomanda ca o metodă de protecţie anticorosivă a ţevilor evaporatoarelor din industria zahărului.

Tabelul 5

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE, ÎN ZEAMĂ RECOLTATĂ DUPĂ STAŢIA DE DECALCIFIERE

Tipul materialului	$\bar{K_g}$, g/m^2 · h	p, mm/an
OLC - 35	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
14CrMo4	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$
10CrMo10	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
W.1.4006	0	0
W.1.4016	$1,22 \cdot 10\ 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$
W.1.4510	$1,046 \cdot 10^{-6}$	$1,162 \cdot 10^{-6}$
W.1.4306	$2,394 \cdot 10^{-6}$	$2,660 \cdot 10^{-6}$
W.1.4541	$2,781 \cdot 10^{-6}$	$3,090 \cdot 10^{-6}$
W.1.4571	$2,204 \cdot 10^{-6}$	$2,448 \cdot 10^{-6}$
Alamă Am - 63	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$
Aliaj Al. 1050	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$5,35 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al. 3003	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$3.83 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al. 6061	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al. 5052	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-2}$
Aliaj Al. 5056	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$6,38 \cdot 10^{-2}$

Tabelul 6

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE, ÎN ZEAMĂ RECOLTATĂ ÎNAINTE DE EVAPORATORUL II. (soluţia 3)

Tipul materialului	$\bar{K}g$, $g/m^2 . h$	p, mm/an
OLC - 35	$1,25 . 10^{-3}$	$1,30 . 10^{-3}$
14CrMo4	$2,00 . 10^{-3}$	$2,20 . 10^{-3}$
10CrMo10	$1,55 . 10^{-3}$	$1,72 . 10^{-3}$
W.1.4006	$1,94 . 10^{-6}$	$2,15 . 10^{-6}$
W.1.4016	$2,01 . 10^{-6}$	$2,23 . 10^{-6}$
W.1.4510	$1,258 . 10^{-6}$	$1,937 . 10^{-6}$
W.1.4306	$3,484 . 10^{-6}$	$3,871 . 10^{-6}$
W.1.4541	$2,182 . 10^{-6}$	$2,424 . 10^{-6}$
W.1.4571	$2,533 . 10^{-6}$	$2,814 . 10^{-6}$
Alamă Am-63	$2,30 . 10^{-3}$	$2,20 . 10^{-3}$
Aliaj Al -1050 B	$1,41 . 10^{-2}$	$4,54 . 10^{-2}$
Aliaj Al-3003 D	$1,10 . 10^{-2}$	$3,54 . 10^{-2}$
Aliaj Al-6061 K	$1,16 . 10^{-2}$	$3,74 . 10^{-2}$
Aliaj Al-5052 T	$1,09 . 10^{-2}$	$3,51 . 10^{-2}$
Aliaj Al-5056 V	$1,63 . 10^{-2}$	$5,25 . 10^{-2}$

Tabelul 7

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE, ÎN ZEAMA RECOLTATĂ DUPĂ EVAPORATORUL II. (soluţia 4)

Tipul materialului	$\bar{K}g$, $g/m^2 . h$	p, mm/an
OLC - 35	$9,5 . 10^{-4}$	$1,0 . 10^{-3}$
14CrMo4	$1,16 . 10^{-6}$	$1,28 . 10^{-6}$
10CrMo10	$5,5 . 10^{-4}$	$6,1 . 10^{-4}$
W.1.4006	$2,18 . 10^{-6}$	$2,42 . 10^{-6}$
W.1.4016	$1,00 . 10^{-6}$	$1,11 . 10^{-6}$
W.1.4510	0	0
W.1.4306	0	0
W.1.4541	$2,67 . 10^{-6}$	$2,96 . 10^{-6}$
W.1.4571	$9,429 . 10^{-6}$	$10,47 . 10^{-6}$
Alamă Am - 63	$2,0 . 10^{-3}$	$1,9 . 10^{-3}$
Aliaj Al - 1050	$9,70 . 10^{-3}$	$3,12 . 10^{-2}$
Aliaj Al - 3003	$1,12 . 10^{-2}$	3,61 . 10-2
Aliaj Al - 6061	$1,06 . 10^{-2}$	$3,41 . 10^{-2}$
Aliaj Al - 5052	$7,49 . 10^{-2}$	$2,41 . 10^{-1}$
Aliaj Al - 5056	$1,21 . 10^{-2}$	$3,90 . 10^{-2}$

Tabelul 8

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE EXPUSE ÎN CORPUL I DE EVAPORARE

Tipul materialului	$\bar{K}g$, $g/m^2 . h$	p, mm/an
OLT - 35 K (țeavă)	$3,9 . 10^{-2}$	$4,36 . 10^{-2}$
14CrMo4	$1,53 . 10^{-2}$	$1,70 . 10^{-2}$
10CrMo10	$4,82 . 10^{-2}$	$5,35 . 10^{-2}$
W.1.4006	$1,78 . 10-2$	$1,97 . 10^{-2}$
W.1.4016	$8,1 . 10^{-3}$	$9,0 . 10^{-3}$
W.1.4510	$3,6 . 10^{-3}$	$4,0 . 10^{-3}$
W.1.4306	$2,4 . 10^{-3}$	$2,6 . 10^{-3}$
W.1.4541	$4,4 . 10^{-3}$	$4,8 . 10^{-3}$
W.1.4571	$2,1 . 10^{-3}$	$2,3 . 10^{-3}$
W.1.4435	$1,22 . 10^{-2}$	$1,35 . 10^{-2}$
Alamă Am - 63	-	-
Aliaje de aluminiu	Degradare totală	

Tabelul 9

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE EXPUSE ÎN CORPUL II DE EVAPORARE

Tipul materialului	$\bar{K}g$, $g/m^2 . h$	p, mm/an
OLT - 35K	-	-
14CrMo4	-	-
10CrMo10	-	-
W.1.4006	$1,13 . 10^{-2}$	$1,25 . 10^{-2}$
W.1.4016	$2,90 . 10^{-3}$	$3,20 . 10^{-3}$
W.1.4510	$1,80 . 10-3$	$2,0 . 10^{-3}$
W.1.4306	$6,0 . 10^{-4}$	$6,0 . 10^{-4}$
W.1.4541	$5,0 . 10^{-4}$	$5,0 . 10^{-4}$
W.1.4435	$7,0 . 10^{-4}$	$7,0 . 10^{-4}$
Alamă Am - 63	$8,75 . 10^{-2}$	$8,57 . 10^{-2}$
Aliaje Al.	Degradare totală	

Tabelul 10

COMPORTAREA LA COROZIUNE A OȚELULUI OLC-35 FOSFATAT EXPUS ÎN CONDIȚIILE INDUSTRIALE DIN FABRICILE DE ZAHĂR

Locul de expunere a probelor	$\bar{K}g$, $g/m^2 . h$	p, mm/an
Înainte de stația de decalcifiere	$1,109. 10^{-1}$	$1,232 . 10^{-1}$
După stația de decalcifiere	$1,270 . 10^{-1}$	$1,410 . 10^{-1}$
Evaporatorul I	$1,820 . 10^{-2}$	$2,020 . 10^{-2}$
Înaintea evaporatorului II	$1,263 . 10^{-1}$	$1,403 . 10^{-1}$
Evaporator II	distrugere totală	
După evaporatorul II	$0,970 . 10^{-1}$	$1,077 . 10^{-1}$

Tabelul 11

CONŢINUTUL ÎN OXIGEN DIN ZEAMA SUBŢIRE VEHICULATĂ ÎN FABRICILE DE ZAHĂR

Locul de recoltare a probei	Conţinut în O_2, mg/l	
	Fără sulfitare	După sulfitare
Înainte de evaporator II	2,00	0,57
După evaporatorul II	3,14	0,40

Datele din literatură [8] cu privire la conţinutul în ioni de calciu şi de fier al siropului de zahăr recomandă utilizarea acelor siropuri de zahăr, vehiculate prin evaporatoarele din industria zahărului, care au duritate de 5-6^0G.

Aceastea asigură formarea unor cruste(depuneri de săruri de calciu pe conducte cu efect protector din punct de vedere corosiv şi în acelaşi timp asigură un transfer termic eficient. Măsurătorile, din acest punct de vedere, în zeama de saturaţie au indicat un conţinut de 0,1-0,3% CaO, iar după schimbul ionic 0,015-0,023% CaO. Deci se recomandă menţinerea decalcifierii în limitele 5- 6^0G, măsură ce trebuie coroborată şi cu măsurile de reducere a agresivităţii siropului de zahăr prin dezoxigenare.

Astfel, prin metoda descrisă - sulfitare - datele obţinute din determinările conţinutului de oxigen în siropul de zahăr vehiculat în procesul de fabricaţie, sunt redate în tabelul 11.

Se observă, din datele obţinute că, conţinutul în oxigen este deosebit de ridicat în comparaţie cu situaţii asemănătoare găsite în literatură [5] (1,2-1,5mg O_2/l).

Adăugarea de sulfit de sodiu a condus la scăderea evidentă a conţinutului de oxigen, considerând astfel că metoda de sulfitare, utilizată pe scară mondială, este aplicabilă şi în cazul fabricilor de zahăr de la noi din ţară, ca o metodă eficientă de reducere a agresivităţii mediului corosiv în evaporatoarele din industria zahărului.

Concluzii

Cercetările efectuate în acest studiu, cu privire la coroziunea ţevilor evaporatoarelor din fabricile de zahăr, au condus la următoarele concluzii şi recomandări :

1. Valorile de *p*H = 3,0 - 5,0 ale zemurilor de zahăr vehiculate în procesul de fabricare a zahărului, contribuie în mod cert la distrugerile provocate prin coroziune ale ţevilor din evaporatoare.
2. Conţinutul scăzut în ioni de clor (circa 0,32g/l) indică faptul că spălarea coloanelor schimbătoare de ioni s-a făcut corect, acest conţinut contribuie totuşi, alături de valorile joase de *p*H, la atacul corosiv al ţevilor evaporatoarelor.
3. Studiul selecţiei metalurgice a materialelor metalice pentru confecţionarea ţevilor evaporatoarelor a exclus posibilitatea folosirii oţelurilor carbon sau a aliajelor de aluminiu, recomandându-se posibilitatea utilizării alamei Am-63, a oţelurilor inoxidabile feritice sau austenitice.
4. Este exclusă posibilitatea protecţiei ţevilor de oţel ale evaporatoarelor prin fosfatare.
5. Se recomandă menţinerea concentraţiei ionilor de calciu în zeama subţire la valorile de duritate 5-6^0G (5-6mg CaO/100 ml) şi îndepărtarea oxigenului din mediu folosind metoda sulfitării: 2l soluţie, 10% sulfit de sodiu la 1000 l zeamă subţire.

Bibliografie

1. DEDEK, J. şi DOLAK, U., Z. Zuckerind. czeho-slov. Republ., **61**, 1965, p. 265
2. TÖDT, F., Z.Zuckerind, **1**, 1957, p.57
3. TÖDT, F., Zucker, **8**, 1954, p.336
4. KATZ, W., Z.Zuckerind, **8**, 1955, p.367
5. GIESEKE, H., HOFMANN, W., EMMERICH, A. şi SCHNEIDER, F., W.U. Korrosion, **11**, 1960, p.337
6. RABALD, E., Corrosion Guide, 1968
7. CONSTANTINESCU, G., Oţeluri inoxidabile şi refractare, 1982
8. LILLIENSKIOLD, M. şi TÖDT, F., Zucker, **8**, 1955, p.312
9. SCHAPER, M., Die Zuckerherstellung, Leipzig, 1980.

Itrat în redacţie : 4 IX 1991

VALERIU V. JINESCU
CONSTANTIN C. TACĂ

Forţele care solicită dispozitivele de amestecare rotative

C.Z.: 66.023

This paper presents the main mechanic and hydraulic forces requiring a rotating mixing device, specifying ther weight function of the operating regime and the geometrical parameters of the mixer.
The influence of the cross, damping and inertia hydraulic force upon the vibration behaviour of the mixers is stressed.

Sarcina operaţiei de amestecare constă în accelerarea proceselor de material şi de transport : reacţii chimice, transfer termic, omogenizare etc. Aceasta se realizează, de obicei, prin introducerea de energie într-un recipient, prin intermediul unui amestecător rotativ, energie ce se transformă în mişcare mecanică de curgere. Procesul de amestecare trebuie analizat deci, în mod obligatoriu, din punct de vedere al mecanicii fluidelor, de care sunt legate noţiuni cum ar fi: turbulenţă, distribuţie a tensiunilor de forfecare, structura câmpurilor de viteză, procese de transport micro şi macro etc.

Transformarea energiei mecanice în energie cinetică a lichidului este legată însă şi de apariţia unor sarcini, care solicită dispozitivul de amestecare: diferenţa de presiune pe braţele amestecătorului, tensiuni de forfecare şi încovoiere etc. Mai ales atunci când există o curgere turbulentă, diferenţele de presiune au caracter aleator, neputând fi calculată în prealabil evoluţia lor în timp.

Sistemul mecanic "dispozitiv de amestecare" nu este niciodată un sistem rigid, ci datorită materialelor de construcţie utilizate, este mai mult sau mai puţin elastic. Ca urmare, el este capabil de vibraţii, ca răspuns la excitaţia hidraulică externă.

Tehnica de amestecare implicată în operaţiile de proces este deci influenţată atât de mecanica fluidelor, cât şi de rezistenţa materialelor, ele aflându-se în interacţiune. Cea mai bună proiectare tehnologică a unui dispozitiv de amestecare este inutilă, dacă el nu este în stare să stăpânească din punct de vedere mecanic forţele hidraulice produse de el însuşi.

Astfel, pentru proiectarea corectă a unui dispozitiv de amestecare, este necesar să se precizeze foarte bine, care este combinaţia de forţe generate de rotaţia amestecătorului, precum şi condiţiile de funcţionare, care îl solicită pe toată durata exploatării [1] sale.

De obicei, în practică, sunt luate în consideraţie doar o parte din aceste forţe; de exemplu, după cercetătorii americani Hill şi Kime [3], sarcinile care acţionează asupra unui dispozitiv de amestecare sunt: forţa datorită greutăţii arborelui şi amestecătorului $\overline{F_g}$, forţa datorită presiunii interioare $\overline{F_p}$, forţa datorită curentului axial de fluid $\overline{F_A}$ şi forţa radială $\overline{F_R}$ (fig. 1).

Principala forţă axială o constituie greutatea arborelui şi amestecătorului $\overline{F_g}$. Forţa axială datorită presiunii interioare $\overline{F_p}$, trebuie luată în consideraţie doar în cazul utilajelor, care lucrează la presiune ridicată, fiind generată de acţiunea presiunii din recipient pe suprafeţele neechilibrate ale amestecătorului:

$$\overline{F_p} = (\pi d^2/4).p \qquad (1)$$

Un amestecător cu braţe înclinate, care creează un spectru de curgere axial, va fi solicitat şi de o forţă axială $\overline{F_A}$, care este, după autorii citaţi, nesemnificativă în comparaţie cu greutatea arborelui şi

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU şi ing. CONSTANTIN C. TACĂ, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

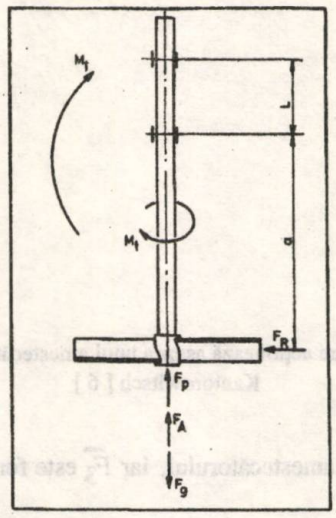


Fig. 1. Principalele forţe care solicită dispozitivele de amestecare rotative [3].

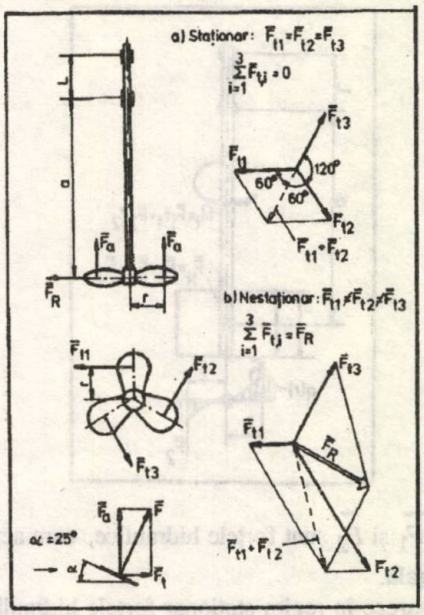


Fig. 2. Forţe hidraulice care acţionează asupra unui amestecător tip elice [5].

amestecătorului. Forţa hidraulică axială a constituit însă obiect de studiu pentru alţi cercetători; astfel, Vasilţov şi Uşakov [4] au determinat-o cu precizie pentru diferite tipuri de amestecătoare, în funcţie de valoarea criteriului Reynolds.

Forţa $\overline{F_R}$ reprezintă rezultanta forţelor mecanice şi hidraulice radiale, care solicită dispozitivul de amestecare; se obişnuieşte în mod frecvent să fie folosită, în continuare, în calculul static de rezistenţă, pentru aflarea momentului încovoietor care solicită arborele amestecătorului (fig. 1):

$$M_{\hat{i}} = F_R \cdot a \qquad (2)$$

De aceea, la determinarea acestei forţe trebuie să se ţină cont că există deosebiri între o funcţionare în regim staţionar şi în regim nestaţionar, când valoarea şi sensul său se schimbă în mod continuu.

Pentru exemplificare, în figura 2[5] sunt prezentate forţele hidraulice, care acţionează asupra unui amestecător tip elice, în cele două situaţii de funcţionare: regim staţionar şi regim nestaţionar.

Rezultanta forţelor hidraulice, $\overline{F}$, se descompune în componenta axială $\overline{F_a}$ şi cea tangenţială $\overline{F_t}$ Suma forţelor axiale $\overline{F_a}$ determină valoarea forţei hidraulice axiale $\overline{F_A}$, iar produsul dintre forţele tangenţiale şi braţul corespunzător al pârghiei "r", stabileşte valoarea momentului de torsiune M_t Dacă se presupune o funcţionare staţionară (curgere fără desprinderi de fluid de pe braţele amestecătorului), atunci forţele tangenţiale vor fi egale ($\overline{F_{t_1}} = \overline{F_{t_2}} = \overline{F_{t_3}}$), iar rezultanta lor va fi nulă:

$$\overline{F_R} = \sum_{i=1}^{3} \overline{F_{ti}} = 0 \qquad (3)$$

În realitate însă, amestecătorul produce în fluidul de lucru vârtejuri, care se descompun permanent în altele mai mici, iar forţele hidraulice variază în funcţie de desprinderile neuniforme de fluid de pe braţele amestecătorului, acest proces având un caracter nestaţionar. Ca urmare, la un moment dat, forţele tangenţiale au o mărime diferită pe cele trei braţe ale amestecătorului ($\overline{F_{t_1}}$ $\overline{F_{t_2}}$ $\overline{F_{t_3}}$), iar rezultanta lor este diferită de zero:

$$\overline{F_R} = \sum_{i=1}^{3} \overline{F_{ti}} \neq 0 \qquad (4)$$

Kantorowitsch [6] indică pentru determinarea forţei radiale o relaţie calitativă care ţine cont, nu numai de rezultanta forţelor hidraulice, ci şi de forţa determinată de dezechilibrul rezidual al amestecătorului (fig. 3):

$$\overline{F_R} = \overline{F_1} + \overline{F_2} + \overline{F_3}, \qquad (5)$$

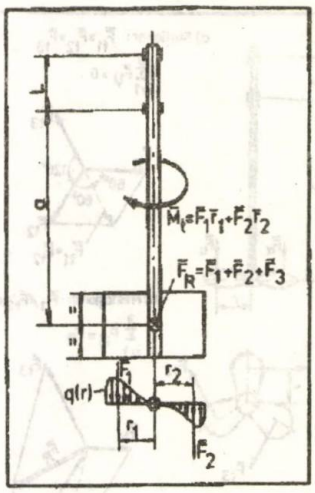


Fig. 3 Forţele care acţionează asupra unui amestecător, după Kantorowitsch [6]

în care: $\overline{F_1}$ şi $\overline{F_2}$ sunt forţele hidraulice, care acţionează pe braţele amestecătorului, iar $\overline{F_3}$ este forţa masică centrifugală.

Deoarece în regim staţionar forţele hidraulice se echilibrează, iar în regim nestaţionar trebuie avută în vedere doar rezultanta acestor forţe, se poate trage concluzia că ponderea în cadrul forţei radiale o deţine forţa centrifugă; de altfel, există metode de verificare a arborilor amestecătoarelor la încovoiere, ce au în vedere numai forţa centrifugă [4].

Abordarea teoretică a problemei funcţionării unui amestecător în regim nestaţionar este dificilă, trebuind să se facă pe baza calculului probabilistic, deoarece acest regim este caracterizat printr-o variaţie aleatoare a parametrilor de lucru. Relaţiile teoretice de calcul obţinute pe această cale [8], sunt însă foarte complicate, neputând fi aplicate în proiectare. In aceste condiţii, în practică se acceptă formule deduse pe baza determinărilor experimentărilor ; astfel, expresia generală a relaţiei pentru calcul forţei radiale are forma [2].

$$F_R = \frac{M_t}{k_r \cdot r_a \cdot z} \qquad (6)$$

în care: z reprezintă numărul de amestecătoare montate pe un arbore, iar k_r este un coeficient a cărui valoare depinde de tipul amestecătorului (k_r=0,7 ÷ 0,8).

Sesizând caracterul aproximativ al calculelor aferente determinării forţelor ce solicită dispozitivele de amestecare, Kipke [7] aprofundează problema pe cale experimentală, căutând să particularizeze influenţa parametrilor geometrici şi funcţionali ai amestecătoarelor. Astfel, în figurile 4-6 sunt prezentate rezultatele cercetărilor vizând efectele variaţiei turaţiei şi dimensiunilor amestecătoarelor, asupra forţelor radială şi tangenţială, pentru trei tipuri de amestecătoare: tip elice, cu braţe trapezoidale înclinate şi MIG.

Forţele se calculează, în acest caz, cu relaţiile:

$$F_t = C_t(\rho . n^2 . d_a^4) \text{ şi } F_R = C_R(\rho . n^2 . d_a^4), \qquad (7)$$

în care C_t şi C_R sunt coeficienţi determinaţi experimental, cu ajutorul măsurărilor tensometrice, a căror valoare se alege din figurile menţionate anterior.

Utilizând aceste date, devine posibilă proiectarea raţională a dispozitivelor de amestecare, prin stabilirea corectă a solicitărilor.

Considerând, de exemplu, un amestecător tip elice pentru care d_a=500mm, n=600 rot/min, d_a/d_t=0,43, n/n_{cr}=0,6, r=0,75.r_a, a=2m şi ρ=2000kg/m^3, se poate calcula forţa tangenţială şi forţa radială folosind diagramele din figura 4: F_t=500N şi F_R=375N.

În continuare, se poate trece la aflarea momentului de torsiune şi momentului încovoietor, care solicită arborele amestecătorului :

$$M_t = 3.F_t \cdot r = 281,25 \text{ N.m}; \quad M_i = F_R \cdot a = 750 \text{ N.m}$$

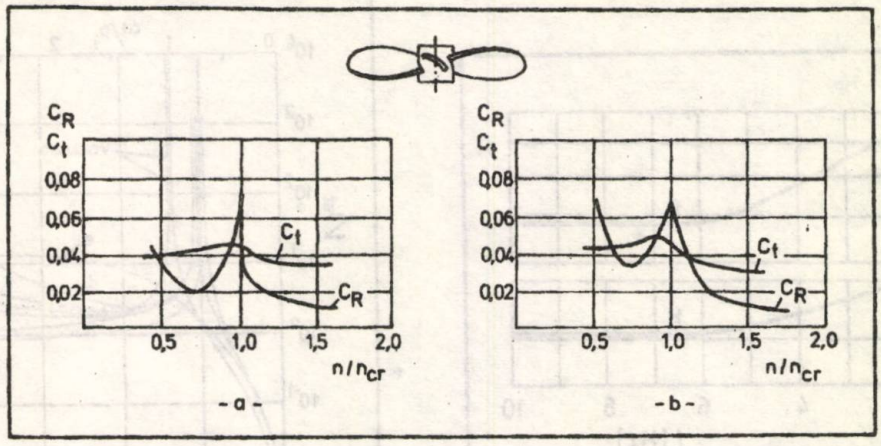


Fig. 4. Coeficienţii forţelor hidraulice tangenţiale şi radiale [7], pentru amestecătorul tip elice (α=25°): a) $d_a/d_i = 0,43$; b) $d_a/d_i = 0,31$.

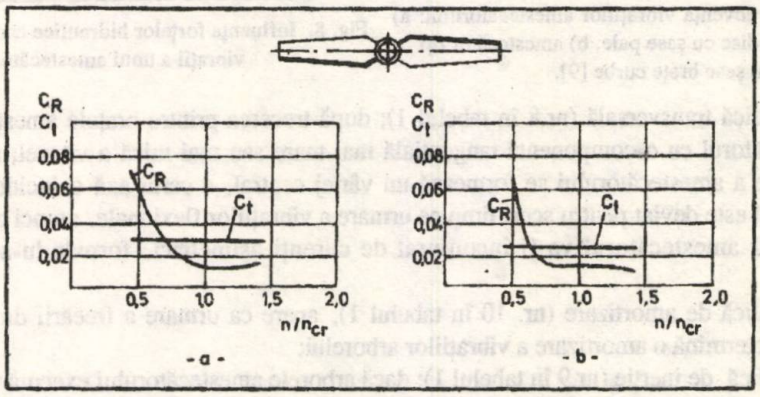


Fig. 5. Coeficienţii forţelor hidraulice tangenţiale şi radiale [7], pentru amestecătorul cu braţe trapezoidale înclinate (α=24°): a) $d_a/d_i = 0,36$; b) $d_a/d_i = 0,5$.

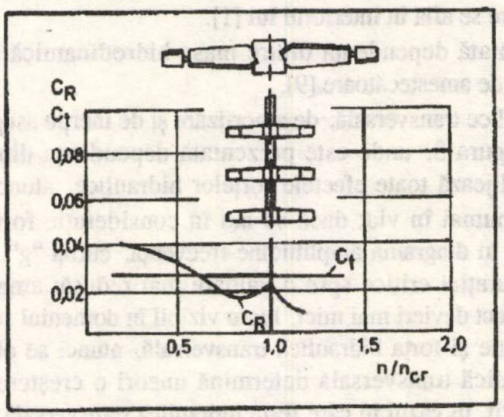


Fig. 6. Coeficienţii forţelor hidraulice tangenţiale şi radiale pentru un dispozitiv de amestecare dotat cu trei amestecătoare MIG [7].

În dizertaţia sa, Burger [8] efectuează un studiu aprofundat asupra unui număr mare de forţe mecanice şi hidraulice care solicită dispozitivele de amestecare, punând în evidenţă efectul lor asupra comportării la vibraţii a amestecătoarelor rapide (tabelul 1).

Cu privire la forţele hidraulice, Burger apreciază că un amestecător este supus acţiunii a cel puţin trei forţe care influenţează comportarea la vibraţii flexionale ale sistemului arbore-amestecător:

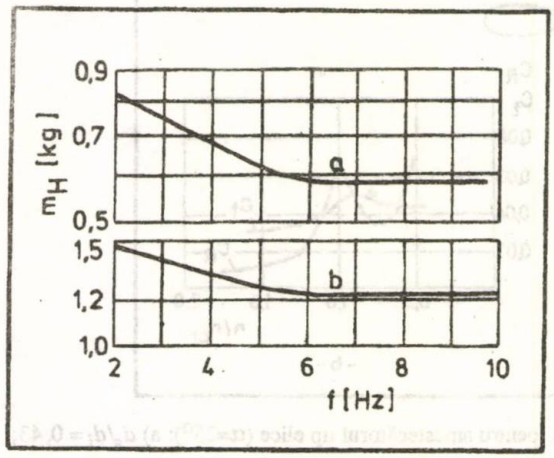


Fig.7. Dependenţa dintre masa hidrodinamică a amestecătorului şi frecvenţa vibraţiilor amestecătorului: a) amestecător turbină-disc cu şase pale; b) amestecător tip turbină cu şase braţe curbe [9].

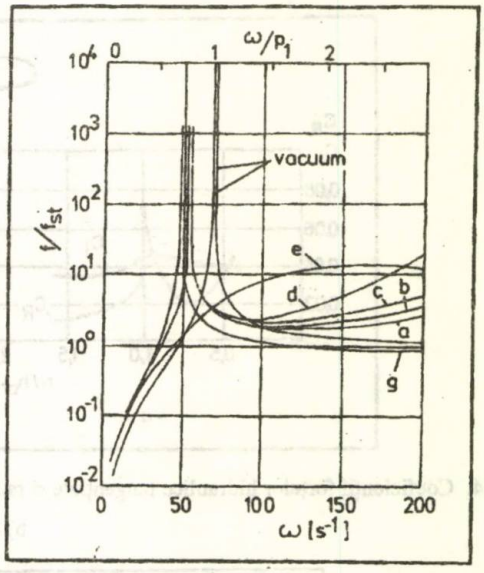


Fig. 8. Influenţa forţelor hidraulice asupra comportării la vibraţii a unui amestecător [9].

- forţa hidraulică transversală (nr.8 în tabelul 1); după trecerea printre braţele amestecătorului, fluidul părăseşte amestecătorul cu o componentă tangenţială mai mare sau mai mică a vitezei; astfel, cel puţin în imediata apropiere a amestecătorului se formează un vârtej central, a cărui axă coincide cu axa arborelui; dacă amestecătorul este deviat pentru scurt timp ca urmare a vibraţiilor flexionale, atunci cele două axe nu se mai suprapun, iar amestecătorul va fi înconjurat de curenţi asimetrici, formându-se forţa hidraulică transversală;

- forţa hidraulică de amortizare (nr. 10 în tabelul 1), apare ca urmare a frecării dintre amestecător şi fluid, frecare ce determină o amortizare a vibraţiilor arborelui;

- forţa hidraulică de inerţie (nr.9 în tabelul 1); dacă arborele amestecătorului execută vibraţii flexionale, atunci amestecătorul este obligat să se mişte accelerat; din acest motiv, pe suprafeţele sale se crează o repartiţie de presiuni condiţionată hidrodinamic, care are ca rezultantă forţa hidraulică de inerţie; valoarea ei este proporţională cu acceleraţia momentană şi cu masa hidrodinamică a amestecătorului, care include şi o parte din lichidul antrenat care se află în interiorul lui [1].

In figura 7 este prezentată dependenţa dintre masa hidrodinamică a amestecătorului şi frecvenţa vibraţiilor pentru două tipuri de amestecătoare [9].

Influenţa forţelor hidraulice transversală, de amortizare şi de inerţie asupra comportării la vibraţii a unui amestecător, rezultă din figura 8, unde este prezentată dependenţa dintre amplitudinea şi frecvenţa vibraţiilor [9]. Dacă se neglijează toate efectele forţelor hidraulice, atunci se obţine curba de rezonanţă uzuală, care este valabilă numai în vid; dacă se iau în consideraţie forţele hidraulice de inerţie şi de amortizare, atunci se obţine în diagrama amplitudine-frecvenţă, curba "g". Forţa de inerţie a determinat o deplasare considerabilă a turaţiei critice spre o valoare mai redusă; amortizarea produsă de materialul amestecat (aici apa) are ca efect devieri mai mici, lucru vizibil în domeniul supracritic.

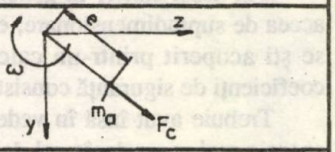
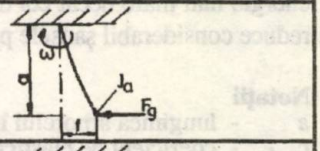
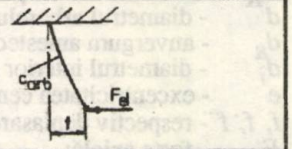
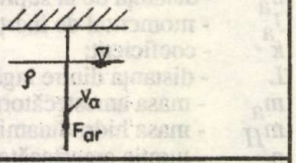
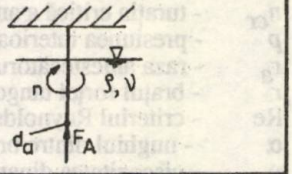
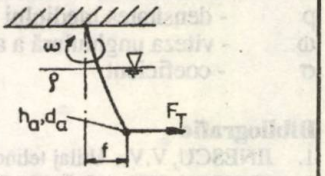
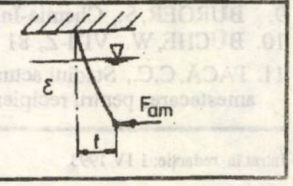
Dacă se ia în consideraţie şi forţa hidraulică transversală, atunci se obţin, în funcţie de mărimea sa, curbele "a+e"; forţa hidraulică transversală determină uneori o creştere periculoasă a amplitudinii în intervalul supracritic de turaţii. In cazul în care forţa hidraulică transversală creşte rapid odată cu turaţia, se poate întâmpla să nu mai apară rezonanţa, după cum arată curba "e".

In tabelul 1 se poate vedea că pentru forţele hidraulice transversale, de amortizare şi de inerţie, s-au putut deduce relaţii de calcul valabile în regim staţionar de funcţionare. In regim nestaţionar, când intervine mişcarea turbulentă perturbatoare a mediului de lucru, nu se pot stabili pentru forţele hidraulice relaţii deterministe în funcţie de timp, ci trebuie folosite metode de calcul probabilistic.

Amestecarea face parte din cele mai vechi operaţii de bază ale tehnicii de proces. Pornind de la această constatare, ar trebui să se presupună că toate problemele apărute în evoluţia tehnicii de amestecare sunt astăzi sub control. Bineânţeles că acum se ştie mai mult decât cu 56 de ani în urmă, când Büche [10] trata tehnica de amestecare pentru prima oară în mod ştiinţific. Dar, cu toate că a urmat o perioadă de cercetare

Tabelul 1

FORŢE MECANICE ŞI HIDRAULICE [8]

Nr. crt.	Relaţii teoretice	Schemă
1.	Forţa centrifugă: $F_c = e \cdot m_a \cdot \omega^2$	
2.	Forţa datorită cuplului giroscopic $F_g = J_a \cdot \omega \cdot f / a^2$	
3.	Forţa transversală datorită greutăţii amestecătorului: $F_G = - m_a \cdot g \cdot \mathrm{tg}\varphi = - m_a \cdot g \cdot f / a$	
4.	Forţa elastică de revenire a arborelui $F_{el} = -c_{arb} \cdot f$	
5.	Forţa de reacţiune a lagărelor: $F_L = -c_L \cdot f$	
6.	Forţa arhimedică: $F_{ar} = -\rho \cdot V_a \cdot g$	
7.	Forţa hidraulică axială : $F_A = - k \cdot \mathrm{Re}^{\tau} \cdot \rho \cdot \upsilon \cdot n \cdot d_a^2$	
8.	Forţa hidraulică transversală în regim staţionar: $F_T = c_C \cdot c_T \cdot (\pi/2) \cdot \rho \cdot h_a \cdot d_a^2 \cdot \omega \cdot f$; $F'_T = F(t)$, regim nestaţionar	
9.	Forţa hidraulică de inerţie în regim staţionar; $F_i = m_H \cdot f$; $F'_i = F(t)$, regim nestaţionar	
10.	Forţa hidraulică de amortizare în regim staţionar: $F_{am} = - \varepsilon \cdot f$; $F'_{am} = F(t)$, regim nestaţionar.	

intensă în sectorul tehnicii de amestecare, nu trebuie pierdut din vedere că şi astăzi mai există probleme practice, care nu au fost aproape de loc abordate pe baze ştiinţifice.

Din acest motiv, în general, tendinţa care se observă în cadrul normativelor utilizate în proiectare, este aceea de supradimensionare; este evident că o astfel de opţiune este justificată de nevoia proiectantului de a se şti acoperit printr-un calcul foarte clar, care se bazează pe date de material bine cunoscute şi pe coeficienţi de siguranţă consistenţi [11].

Trebuie avut însă în vedere că un dispozitiv de amestecare supradimensionat, va fi un consumator de energie mai mare decât cel de dimensiuni raţionale, atât în faza de fabricaţie, cât şi în exploatare, ceeace îi reduce considerabil şansele pe piaţă.

Notaţii

a - lungimea arborelui în consolă;
c_{arb} - coeficient de elasticitate al arborelui;
c_C - coeficient de circulaţie;
c_L - coeficient de elasticitate al lagărelor;
c_T - coeficientul forţei transversale;
C_t - coeficientul forţei tangenţiale;
C_R - coeficientul forţei radiale;
d - diametrul arborelui în dreptul dispozitivului de etanşare;
d_a - anvergura amestecătorului;
d_i - diametrul interior al recipientului;
e - excentricitatea centrului de masă;
f, f', f'' - respectiv deplasarea laterală, viteza şi acceleraţia deplasării laterale a amestecătorului;
F_A - forţa axială;
F_{am} - forţa hidraulică de amortizare;
F_i - forţa hidraulică de inerţie;
F_R - forţa radială;
F_t - forţa hidraulică tangenţială;
F_T - forţa hidraulică transversală;
g - acceleraţia gravitaţională;
h_a - distanţa de la suprafaţa liberă a lichidului până la amestecător;
J_a - momentul de inerţie al amestecătorului;
k - coeficient;
L - distanţa dintre lagărele arborelui amestecătorului;
m_a - masa amestecătorului;
m_H - masa hidrodinamică a amestecătorului;
n - turaţia amestecătorului;
n_{cr} - turaţia critică a amestecătorului;
p - presiunea interioară din recipient;
r_a - raza amestecătorului; ra = da/2;
r - braţul forţei tangenţiale; $r = 0,75.r_a$;
Re - criteriul Reynolds;
α - unghiul dintre braţul amestecătorului şi orizontală;
υ - viscozitatea dinamică a mediului de lucru;
ρ - densitatea mediului de lucru;
ω - viteza unghiulară a amestecătorului;
σ - coeficient.

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, IV, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1989
2. JINESCU, V.V. şi BĂNESCU, C., Dispozitive de amestecare. Indrumar. I.P.B., Bucureşti, 1984
3. HILL, R.S. şi KIME, D.L., Chemical Eng., 83, nr. 16, 1976, p. 89
4. VASILŢOV, E.A. şi UŞAKOV, V.G., Apparatî dlia peremeşivania jidkih sred, Leningrad, Maşinostroenie, 1979
5. MÜLLER, W., Chemie Technik, 11, nr. 5, 1982, p. 537
6. KANTOROWITSCH, S.B., Chemiemaschinen, Berlin, VEB Verlag Technik, 1970
7. KIPKE, K.D., Third European Conference on Mixing, April 4th-6th, 1979, p. 241
8. BURGER, S., Das Schwingungsverhalten schnellaufender Rührewerke, Dissertation TU-München, 1970
9. BURGER, S., Chemie-Ing. Technik, 43, nr. 6, 1971, p. 392
10. BÜCHE, W., VDI-Z, 81 (1973), p. 1065
11. TACĂ, C.C., Stadiul actual al calculului de rezistenţă şi rigiditate al elementelor componente ale dispozitivelor de amestecare, pentru recipiente sferice şi cilindrice. Referat în cadrul doctoratului. Institutul Politehnic Bucureşti, 1992.

Intrat în redacţie: 1 1V 1993

scurte comunicări

RODICA - MARIANA ION ,ALEXANDRINA STIRBEŢ

Noi aspecte privind reacţia de fotodegradare a tetrafenilporfinatului de magneziu

Chimia metaloporfinelor manifestă un tot mai mare interes datorită rolului lor în sistemele de transport de energie şi în sistemele respiratorii.

Problema fotodegradării lor prezintă un real interes [1], ştiut fiind că la iradierea cu radiaţie vizibilă sau ultravioletă, tetrafenilporfinele în soluţie suferă modificări ale aspectului de absorbţie, dar şi a structurii, datorită ruperii ciclului porfirinic.

Studiul prezent se referă la mecanismul reacţiei de fotodegradare a tetrafenilporfinatului de magneziu (TPP-Mg) preparat şi purificat în laborator [2].

În procesul de fotodegradare a compuşilor porfirinici, pot fi implicaţi oxigenul singlet $^1O_2$, radicalul superoxid $O_2^{\cdot-}$, sau diverşi radicali [3,4]. De asemenea, s-a observat că la acest mecanism de fotodegradare concură şi un proces de stingere a fluorescenţei de TPP-Mg în prezenţa nitrobenzenului. Pentru a demonstra concurenţa acestor specii la mecanismul reacţiei de fotodegradare a TPP-Mg , s-au efectuat următoarele experimente de fotodegradare a unei soluţii benzenice de TPP-Mg în prezenţa: 1) unui captor de oxigen singlet (2,5 difenilisobenzofuran - DPBF; 2) unui captor de radical superoxid (blue tetrazolium - BT); 3) unui captor de specii radicalice (2,6 di-terţ-butil fenol-DTBF); 4) captorilor DPBF şi DFBF: 5) captorilor DPBF şi BT.

De asemenea, s-a realizat un experiment de fotodegradare a TPP-Mg în solvent nitrobenzen. Rezultatele acestor experimentări se observă în figura 1.

În urma acestor experimente, se constată că la mecanismul de fotodegradare a TPP-Mg, participă specia $^1O_2$, specia $O_2^{\cdot-}$, speciile radicalice generate de către starea triplet a TPP-Mg. Pentru a demonstra că starea triplet are rolul hotărâtor în mecanismul de fotodegradare a TPP-Mg, s-a efectuat un studiu spectrofluorimetric al interacţiei dintre TPP-Mg şi nitrobenzen. Efectuând măsurători ale intensităţii emisiei fluorescente a TPP-Mg la diverse concentraţii de nitrobenzen în benzen şi păstrând constantă concentraţia de TPP-Mg, s-a observat o dependenţă a intensităţii fluorescenţei în funcţie de concentraţia de nitrobenzen prezentată în figura 2.

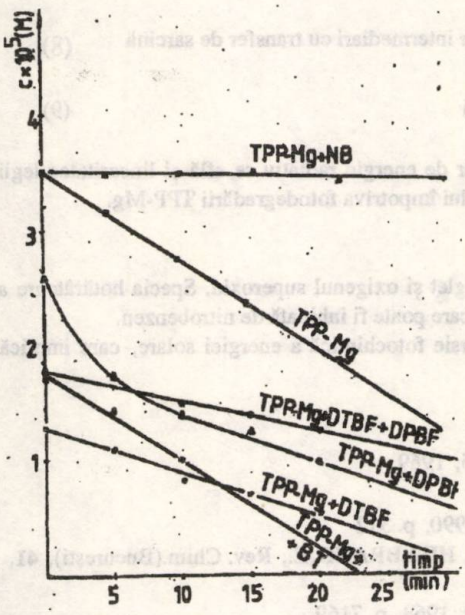


Fig. 1 Scăderea concentraţiei de TPP-Mg în diverse condiţii de reacţie

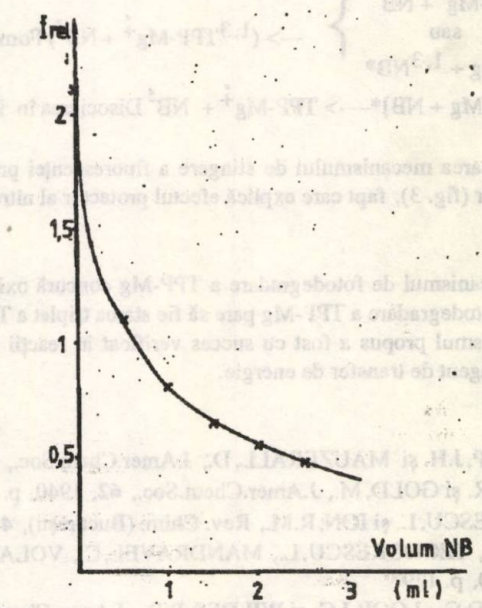


Fig. 2 Reprezentarea dependenţei intensităţii fluorescenţei TPP-Mg ca funcţie de concentraţia de nitrobenzen

Chim. RODICA MARIANA ION, Zecasin S.A. - Bucureşti, Dr. fiz. ALEXANDRINA STIRBEŢ, Universitatea-Bucureşti, Facultatea de Fizică

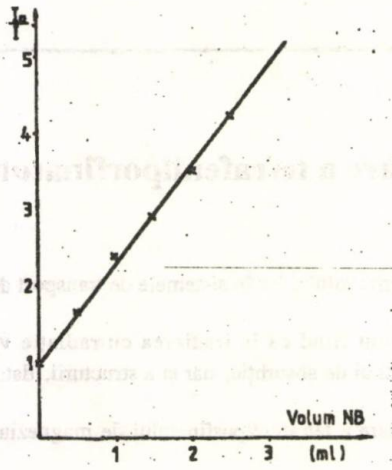


Fig. 3 Reprezentarea legii Stern - Volmer pentru TPP-Mg în solvent nitrobenzen

Un posibil mecanism de stingere a fluorescenţei, este transferul de energie electronică care, implică un transfer primar de electroni (ce presupune transferul unui electron între o stare excitată şi starea fundamentală a moleculei pentru a genera specii cu transfer de sarcină) cât şi transfer secundar de electroni, care include un transfer reversibil de electroni [5,6,7]. Având în vedere toate acestea, un posibil mecanism al reacţiei de inhibare a fotodegradării TPP-Mg, este următorul:

$$TPP\text{-}Mg \xrightarrow{h\upsilon} {}^1TPP\text{-}Mg^* \quad \left.\right\} \text{ Transfer primar de electroni} \qquad (1)$$

$${}^1TPP\text{-}Mg^* \longrightarrow {}^3TPP\text{-}Mg^* \quad \left.\right\} \qquad (2)$$

$${}^3TPP\text{-}Mg^* + NB \longrightarrow {}^1[TPP\text{-}Mg\text{+}NB]^* \text{ Formare de exciplecşi} \qquad (3)$$

$${}^1[TPP\text{-}Mg\text{+}NB]^* \rightleftharpoons {}^3[TPP\text{-}Mg + NB]^* \text{ ISC} \qquad (4)$$

$${}^1[TPP\text{-}Mg\text{+}NB]^* \longrightarrow TPP\text{-}Mg + NB \text{ Revenire la starea fundamentală} \qquad (5)$$

$$[TPP\text{-}Mg\text{+}NB] \longrightarrow {}^3TPP\text{-}Mg^* + NB \quad \left.\right\} \text{ Recombinarea tripletului} \qquad (6)$$

$$\text{sau} \qquad \left.\right\}$$

$$TPP\text{-}Mg + {}^3NB^*$$

$${}^1[TPP\text{-}Mg + NB]^* \longrightarrow \text{Produşi de cuplare} \qquad (7)$$

$${}^{1,3}TPP\text{-}Mg^* + NB \quad \left.\right\}$$

$$\text{sau} \qquad \left.\right\} \longrightarrow ({}^{1,3}TPP\text{-}Mg^{\dot{+}} + NB^{\dot{-}}) \text{ Formarea unor intermediari cu transfer de sarcină} \qquad (8)$$

$$TPP\text{-}Mg + {}^{1,3}NB^* \quad \left.\right\}$$

$${}^1[TPP\text{-}Mg + NB]^* \longrightarrow TPP\text{-}Mg^{\dot{+}} + NB^{\dot{-}} \text{ Disocierea în ioni liberi} \qquad (9)$$

În favoarea mecanismului de stingere a fluorescenţei prin transfer de energie radiativ se află şi linearitatea legii Stern-Volmer (fig. 3), fapt care explică efectul protector al nitrobenzenului împotriva fotodegradării TPP-Mg.

Concluzii

La mecanismul de fotodegradare a TPP-Mg concură oxigenul singlet şi oxigenul superoxid. Specia hotărâtoare a reacţiei de fotodegradare a TPP-Mg pare să fie starea triplet a TPP-Mg, care poate fi inhibată de nitrobenzen.

Mecanismul propus a fost cu succes verificat în reacţii de conversie fotochimică a energiei solare, care implică TPP-Mg ca agent de transfer de energie.

Bibliografie

1. FUHRHOP, J.H. şi MAUZERALL, D., J.Amer.Chem.Soc., **91**, nr. 15, 1969
2. ADAMS, R. şi GOLD, M., J.Amer.Chem.Soc., **62**, 1940, p. 2038
3. TEODORESCU, L. şi ION, R.M., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr.4, 1990, p. 312
4. ION, R.M., TEODORESCU, L., MANDRAVEL, C., VOLANSKI, E., HILLBRAND, E., Rev. Chim.(Bucureşti), **41**, nr. 2, 1990, p. 129
5. WITTEN, D.G., LOOP, I.G. şi WILDES, P.D., J.Amer.Chem.Soc., **90**, 1968, p. 7169
6. BALZANI, V., MOGGI, L., MANFRIN, M.F., BOLLETTA, F. şi LAURENCE, G.S., Coord.Chem.Rev., **15**, 1975, p. 321
7. KAVARNOS, G. şi TURRO, N.J., Chem.Rev., **86**, 1986, p. 401

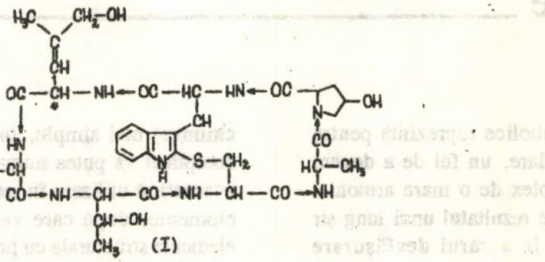
Intrat în redacţie: 6 IV 1990

Biotehnologie

Fosile biochimice II

Desfăşurarea proceselor metabolice reprezintă pentru noi, ca exerciţiu de contemplare, un fel de a deveni părtaşi la un fenomen complex de o mare armonie. Acestă mare armonie însă este rezultatul unui lung şir de transformări progresive în a cărui desfăşurare formele simple au fost înlocuite succesiv de altele mai complicate. Dar elementul care a făcut din complicaţie un avantaj evolutiv nu a fost creşterea numerică a elementelor constitutive ci mai ales creşterea numărului şi calităţii corelaţiilor dintre aceste elemente precum şi, evident, creşterea numărului de corelaţii posibile între aceste elemente. Aşa cum deja am subliniat în alt loc [1] o formulă chimică reprezintă în mod general o concentrare de informaţie deja concentrată, cristalizată, conform unor criterii(tendinţe) naturale care îşi găsesc exprimarea în ea. Formula chimică este rezultatul abstragerii din realitatea materială a elementelor celor mai caracteristice fenomenului elementar chimic pe care îl reprezintă substanţa (ca specie chimică). Într-un mod mai general reprezentarea noastră a realităţii chimice prin formule este în esenţă un act codificator cu virtuţi concentratoare, selective şi erarhizante. Acest instrument care este reprezentarea structurii chimice prin formule a determinat o dezvoltare foarte prodigioasă a chimiei şi a permis în mod permanent o conduită experimentală şi filozofică de o mare precizie, acurateţe şi mai ales de o mare fidelitate faţă de principiile naturale esenţiale care guvernează evoluţia fenomenelor chimice. Era prin urmare absolut natural, ca acolo unde chimia putea interveni în evoluţia cunoaşterii vreunui domeniu ea să utilizeze în mod obligatoriu acest instrument-scop al cunoaşterii care este formula. Atunci când spunem scop se înţelege că nu spunem ultimul (şi deci cel mai important) scop. În acest sens utilizarea formulei în biochimie a dus la edificarea rapidă a unei poziţii ferme a acestei părţi a chimiei, dar a făcut-o un element fundamental în descifrarea multora dintre mecanismele vieţii. În acest sens ar putea să se facă afirmaţia destul de corectă în general(dar care necesită încă multe nuanţări) că istoria biochimiei este istoria identificării structurilor (formulelor) chimice ale componenţilor materiali ai biosistemelor. Urmată bineânţeles de studierea proprietăţilor lor chimice şi a felului în care acestea se manifestă în biosistem în raport cu limitele şi evoluţia acestuia. Dintr-o cercetare care se întinde peste decenii au apărut unele reguli ale biochimiei evolutive care în timp au tendinţa de a ne apare ca legi fundamentale ale biosistemelor. Una dintre acestea este regula paralelismului conform căreia în metabolismele mai importante, (sau importante la un moment dat) evoluţiei unui biosistem îi este paralelă evoluţia semnificativă a anumitor compuşi chimici constitutivi ai lui. Este într-un anumit fel uşor de înţeles că un sistem mai simplu îşi realizează structura cu mijloace materiale (structuri chimice) mai simple, în timp ce un sistem ceva mai complicat va putea numai până la un punct (nu foarte avansat) să utilizeze în realizarea structurii sale aceleaşi elemente, după care va fi obligat să recurgă la alte elemente structurale cu posibilităţi superioare (şi deci cu structuri ceva mai complicate). Această regulă a paralelismului metabolic cu evoluţia face ca atunci când urmărim un anumit flux metabolic pe o anumită cale a evoluţiei problema să poată fi realizată în mod succint şi expresiv prin urmărirea evoluţiei unor specii moleculare. În fond dintre cele trei elemente care definesc metabolismul (materie, energie şi informaţie), în acest fel se urmăreşte elementul cel mai mobil, cel mai imaterial, cel mai nobil, şi cel mai caracteristic (pentru structura şi funcţionarea biosistemelor). Adică se urmăreşte evoluţia informaţiei. Aceasta şi este explicaţia faptului că urmărind evoluţia biosistemelor, aşa cum se reflectă ea în structura componenţilor lor, urmărim în realitate evoluţia informaţională a biosistemelor.

Evoluţia unui component, chiar şi din punct de vedere strict al structurii sale chimice, include în realitate evoluţia mai multor aspecte. Acestea sunt erarhizate în raport cu mai multe criterii ceea ce face din interpretarea structurii chimice şi o problemă de interpretare a acestor criterii. Cel mai valid în momentul de faţă ne apare însă criteriul informaţional prin care se poate aprecia dacă între mai mulţi compuşi există posibilitatea ca unul să fie mai expresiv, mai precis şi mai stabil din punctul de vedere al unei anumite realităţi fiziologice pe care o serveşte acela va fi preferat. Considerând totalitatea compuşilor care formează de regulă un biosistem, se observă că aceştia sunt, în principiu, de două feluri : compuşi care formează structura materială a biosistemului şi compuşi care vehiculează fluxurile energetice care circulă prin biosistem. Din această perspectivă este natural să asociem compuşilor structurali un anumit conservatorism şi totodată un anumit fel de evoluţie caracterizată prin stabilitate, după cum este la fel de natural să asociem compuşilor cu funcţiuni energetice o evoluţie caracterizată printr-o variabilitate mai pronunţată care ţine de o anumită fermitate a principiilor dar nu şi de un conservatorism excesiv al structurilor materiale (circulaţia energiei în sistemele vii nu s-ar putea produce fără un număr mare de conversii biochimice). Este prin urmare un demers de cunoaştere mai sigur în cazul compuşilor structurali. Şansa mai mare de a nu comite erori este cea care obligă, în primul rând la considerarea acestei direcţii. În fine, intrând în concretul material al chestiunii vom putea afirma că dacă există în biosisteme o categorie de compuşi caracteristici structurii lor, atunci aceasta nu poate fi decât cea a peptidelor (şi mai apoi a proteinelor). Formarea acestor compuşi a necesitat în



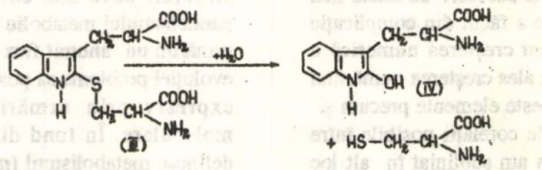


Fig.1.a

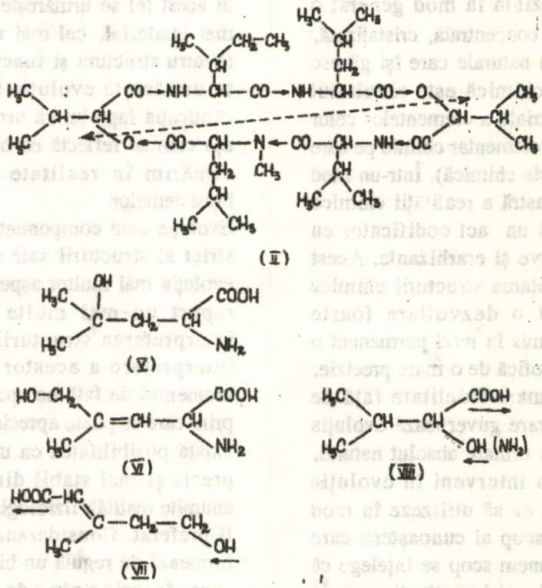


Fig.1.b.

decursul evoluţiei un pas foarte important, de la care putem vorbi de fapt despre polipeptide. Acest pas l-a constituit o pereche de evenimente cu care începe istoria peptidelor : apariţia α-aminoacizilor şi odată cu ei apariţia legăturii peptidice (L_P). Ca orice act evolutiv şi acesta are un sens definibil prin : de unde ? şi încontro ?. Dacă încotro, nu ni se mai pare astăzi o întrebare, rămâne să vedem de unde vine aceasta şi de unde vin aceşti aminoacizi. Ne vom gândi, fără discuţie, la experienţele lui Miller şi Ponamperuna şi vom observa faptul că aminoacizii s-au putut forma şi în mod abiogen. Dar ca şi în alte situaţii [2] vom fi oligaţi să ne punem întrebarea. Structura biosistemelor s-a sprijinit ab initio pe polipeptide formate din α - aminoacizi? Dacă nu, de ce? Şi dacă nu, ce compuşi şi ce legături i-au precedat pe α - aminoacizi şi L_P, şi mai ales de ce au existat acei alţi compuşi? Nivelurile inferioare de evoluţie, care au conservat unele structuri şi mecanisme ancestrale au dovedit că L_P şi α-aminoacizii nu sunt etapa de început (sau în orice caz nu în exclusivitate). Explicaţia acestui fapt rezidă în potenţialul informaţional al biosistemelor primare. Capacitatea lor de cunoaştere şi interpretare a structurii chimice (inclusiv prin sinteză) au fost la început mai slabe astfel încât chiar dacă s-au găsit în prezenţa unor compuşi de tipul α-aminoacizilor, întrebuinţarea acestora le-a depăşit capacităţile (puterile informaţionale) Un aminoacid este totuşi un compus cuaternar, deci un compus în care 4 specii atomice îşi manifestă individualitatea chimică. Era deci normal ca acele sisteme mai simple să mânuiască mult mai uşor sisteme chimice mai simple să zicem compuşi ternari, încercând în timp să facă şi acel mare pas. Dacă un asemenea raţionament ar fi corect ar urma să existe unii compuşi, adevărate fosile biochimice, în care alături de α-aminoacizi să participe la formarea catenei "polipeptidice" şi acele substanţe ternare, adică hidroxiacizii carboxilici. Fără îndoială asemenea compuşi ar putea fi întâlniţi în formele de viaţă mai puţin evoluate. Acest lucru se şi constată în realitate, asemenea compuşi fiind întâlniţi în fungi şi Streptomycetae. Asemenea compuşi sunt prezentaţi în figura 1.

Compuşii din figura 1 sunt :(I), faloidina (şi faloina), produsă de *Amanita phalloides*; (II), sporidesmolida II, produsă de *Pithomyces chartarum*, precum şi unii produşi ai lor de hidroliză reţinuţi pentru semnificaţia lor particulară. Aceştia sunt : S-cisteinil-triptofanul şi (III); HO-triptofanul, (IV); τ-HO-izoleucina; dehidro, hidroxiizoleucina, (V); acidul-5, HO-2-penten, 3-metiloic(VII) şi acidul α-HO,-metil butanonic(VIII). Considerând compusul (II) adică aporidesmolida II se va putea observa cu multă uşurinţă că acesta este format din 4 legături peptidice(L_P) şi două legături esterice (L_E). Cu alte cuvinte compusul conservă, ca o veritabilă fosilă biochimică ce este momentul în care cele două tipuri de legătură coexistă în mod armonios. Acestea se succed cu respectarea unui sistem al procesului poliacilant (legăturile acilante fiind reprezentate în figură prin săgeţi).

Aşa cum se poate observa compusul este aproximativ simetric, marea săgeată amficefală evidenţiind cele două jumătăţi ale sale. Structura polipeptidică include un hidroxiacid, compusul(VIII) care este chiar un α-HO-acid adică un analog al α-NH_2-acizilor. Ceva mai mult, pentru ca trecerea de la a-HO- la a-NH_2 - acizi să fie surprinsă şi mai categoric compusul conţine chiar legate "semipeptidic", ambele variante structurale : $(CH_3)_2CH-CH(OH)-COOH$ şi $(CH_3)2CH-CH(NH_2)-COOH$ în exact ordinea aceasta,. Curios, ca şi cum acest aminoacid ar fi suferit de lipsa unei grupări $-CH_3$ (dacă o avea era chiar leucină), gruparea metil alchilează atomul de N al următoarei L_P. Să mai remarcăm de asemenea utilizarea în rest a leucinei şi izoleucinei, aminoacizi care încă mai amintesc de metabolismul izopentanic (în mod mai general spus, izoprenic). Iată deci cum în compusul (II) sunt conservate nu numai L_P alături de L_E, dar şi structuri α-HO— alături de structuri a-NH_2- acidice.

Aceasta este totuşi o etapă ceva mai recentă, căci în ea este surprinsă alegerea între cele două tipuri de încatenare. Cazul nu este singular, existând o întreagă clasă de ciclopeptide, produse de genurile Fusarium şi *Streptomyces*, în structura cărora participă atât a-HO- cât şi a-NH_2-acizi legaţi prin L_P şi L_E. Ceva mai timpuriu după părerea noastră este etapa reprezentată de compusul (I) faloidina, cu varianta sa faloina, care diferă numai prin înlocuirea compusului(VI), marcat în structura compusului(I) prin *, prin compusul(V). Trebuie remarcat faptul că cele două variante sunt separate tot printr-un aminoacid care sugerează o înrudire vizibilă cu metabolismul izoprenic. Ceea ce este deosebit la aceşti compuşi (faloidină-faloină) este felul în care este utilizată legătura peptidică, am spune cu o anumită stângăcie, folosind într-un mod destul de curios cisteina. Datorită faptului că la hidroliză se formează cisteină şi hidroxitriptofan(IV), s-a tras concluzia că acestea ar fi elementele primare ale sintezei proteice. Este după părerea noastră un punct de vedere eronat, compusul primar fiind în opinia noastră S-alanil triptofanul, compusul(III) care se descompune în cisteină şi hidroxitriptofan, dar care nu este obligator să se formeze din acestea. Credem că este mai probabil ca acest compus, compusul(III) să se formeze printr-o dehidrogenare între grupele SH şi CH (din poziţia α în raport cu NH ciclic). Să nu uităm că nici dicetopiperazinele nu sunt componente ale structurii polipeptidice numai pentru că apar la hidroliza polipeptidelor. De altfel compuşii diamino-dicarboxilici sunt rari însă nu extrem de rari. Să mai reţinem în privinţa compuşilor (I) şi (II), faptul că ambii compuşi sunt toxici ceea ce ar şi explica structurile lor particulare. Aceste structuri abandonate de evoluţie, au fost menţinute pentru valoarea lor toxică, ea trbuind să nu fie confundată cu structurile obişnuite. Compusul(I) este un compus biciclopeptidic cu o legătură transanulară nepeptidică. De regulă o asemenea legătură se realizează foarte simplu printr-o punte-S-S-. Calea complicată a fost preferată. De ce? Poate că nu exista calea simplă. Această presupunere pare favorizată atât de nivelul evolutiv(primitiv) al taxonului producător cât şi de finalitatea fiziologică a compusului(antibiotică). În fine remarcăm în seria compuşilor(V), (VI) şi (VII)(ultimul component al copro-porfirinogenul) înrudirea structurală cu unii metaboliţi izoprenici. Există însă şi compuşi în care se întâlnesc un număr încă şi mai mare de asemenea legături şi pe care cu atât mai mult îi putem considera adevărate fosile biochimice. O asemenea situaţie este descrisă în figura 2.

În figura 2 sunt prezentaţi compuşii : (IX), coproporfirinogenul (scris în forma desfăşurată, necomplexată), sintetizat de genurile *Penicillium* şi *Aspergillus*; (X), echinulina, produsă de fungul *Aspergillus echinulatus*;(XI), echinulin-alanil dicetopiperazina, produsă de fungii *Aspergillus echinulatus, amstelodami, chevalieri şi repens*; (XII), micelianamida, produsă de *Penicillium griseofulvum*;(XIII), acidul aspergilic, produs de *Aspergillus flavus*(XIV), vilardiina, produsă de *Acacia willardiana*; (XV), latirina (2-amino-6-alanil-pirimidina) produsă de Lathyrus tingitanus şi (XVI), isarina, produsă de *Isaria cretacea*. Din examinarea sumară a structurii compusului(IX) se poate constata că este vorba de un polimer de policondensare acilantă.

Ceea ce însă face din el o adevărată şi foarte reprezentativă fosilă chimică este existenţa practic a tuturor tipurilor de legături acilante (acilarea fiind reprezentată grafic prin săgeţi care pornesc de la grupa acil) Se găsesc legături esterice (L_E), legături amidice(L_A), legături hidropeptidice (L_{HP}), precum şi chiar legături peptidice (L_P). Acestea din urmă au însă un aranjament arhaic, acela diceto-piperazinic, realizat prin cuplarea antiparalelă a proceselor acilante. Faptul că o asemenea situaţie este legată de biochimia fungică (*Aspergillus* şi *Penicillium*) semnifică, prin marea diversitate a tipului de acilări, surprinderea unui moment activ de căutare a drumului spre legătura peptidică, dar care moment trece printr-un număr mare

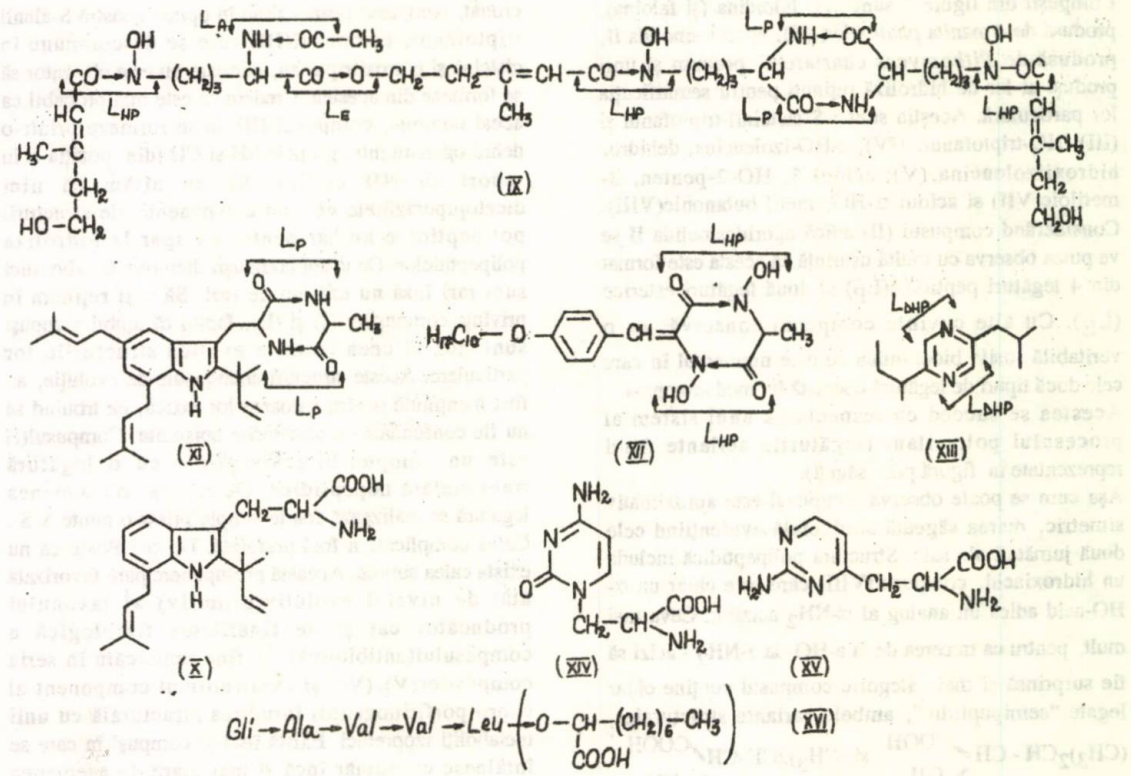


Fig.2.

de variante, datorită unui potențial informațional superior(cum spre exemplu nu se constată la bacterii). În această ordine de idei a diversității chimice ca exprimare a unui potențial informațional superior, trebuiesc remarcate alte două fosile biochimice, compușii (X) și (XI) respectiv echinulina și echinulin-alanil dicetopiperazina. Compusu(X) este remarcabil prin poziția sa intermediară între aminoacizi, fiind un derivat indiscutabil al triptofanului (aminoacid codificat arhaic) dar în același timp și un derivat izoprenic. Deosebit de interesant la acest compus este însă felul în care el este un derivat izoprenic. Spunând interesant subliniem de fapt că ne aflăm în fața unei noi situații neobișnuite în prezent (adică arhaică). Dacă vom considera poziția orto (pe nucleul benzenic) în raport cu grupa NH indolică vom remarca prezența unei grupe izoprenice plasată ca și cum ar fi provenit dintr-o adiție 1,4 a unei molecule de izopren. Acest tip de izoprenilare este curent și intermediarul este binecunoscut el fiind izopentanil pirofosfatul, un binecunoscut rezultat al evoluției în cadrul acestui metabolism. Ceea ce este de-a dreptul surprinzător la echinulină este însă cea de a doua izoprenilare care se produce la nucleul indolic în poziția α (de fapt unica liberă în acest nucleu în molecula triptofanului). Interesantă este această izoprenilare (al cărui agent activ nu este încă identificat) prin faptul că este un proces pe care în mod formal l-am putea defini în raport cu structura izoprenică, drept o adiție 1,2. O adiție care este deosebit de particulară prin aceea că are loc la legătura dublă de pe ramificația catenei și decurge cu fixarea nucleului indolic la atomul de carbon cel mai substituit, fapt care implică anumite concluziuni asupra acestui proces de orientare. Putem deci afirma că este vorba de un compus aflat la intersecția a două mari căi metabolice : calea aminoacizilor și calea izoprenoidelor (acestora din urmă conservându-le chiar un mecanism de reacție foarte particular. Făcând o scurtă referire la compusul (XI) ar fi interesant de reținut faptul că acesta este ca și compusul (X) sintetizat de către *Aspergillus echinulatus*, ceea ce face deosebit de logică afirmația că ne aflăm în fața a două etape succesive ale unuia și aceluiași proces de sinteză. În nucleul benzenic se observă o nouă izoprenilare clasică, de astă dată în poziția para în raport cu atomul de N indolic. Aceasta sugerează faptul că poziția orto este ceva mai reactivă decât poziția para în raport cu procesul condensării cu izopentil pirofosfatul. Deosebit de interesant este însă compusul prin aceea că el conține și o legătură dicetopiperazinică ceea ce face din acest compus o intersecție a căilor metabolice arhaice ale formării polipeptidelor și ale începuturilor metabolismelor izoprenice. Dacă din punctul de vedere al metabolismului izoprenoidic compusul (XI) face serie cu compusul(X), din care de fapt derivă(cel puțin în cazul A.echinulatus situația pare vizibilă), nu mai puțin evident este faptul că același compus face serie și cu compușii(XII) și (XIII). Este seria dicetopiperazinică printr-unul din elementele sale cele mai caracteristice : nivelul redox al atomului de N. Această serie este cu

atât mai interesantă cu cât este susceptibilă de un anumit tratament unitar, în sensul că este inscriptibilă în cadrul unui acelaşi metabolism fungic. Compuşii (XI) şi (XII) au termen comun în structura ciclului dicetopiperazinic, şi anume alanina. Aceasta este unul dintre aminoacizii cei mai interesanţi care în structura peretelui celular bacterian joacă un rol foarte interesant prin aceea că funcţionează ca element structural alternativ al acidului lactic(uneori şi piruvic) : deci se leagă de momentul trecerii de la structurile ternare (C, H, O) la cele cuaternare(C, H, O, N). De altfel, în treacăt fie zis, chiar în prezent acidul lactic, piruvic, fosfo-enol-piruvic şi alanina formează o unitate metabolică destul de pronunţată. În fine, revenind la chestiunea seriei vom observa că în cazul compusului(XI) este vorba de o dicetopiperazină normală formată prin cuplarea antiparalelă a două legături peptidice (L_P) în timp ce în cazul compusului(XII) este vorba de o structură N-OH dicetopiperazinică formată prin cuplarea antiparalelă a două legături hidroxipeptidice (L_{HP}).În ceea ce priveşte compusul (XIII), acesta este format prin cuplarea antiparalelă a două legături dehidropeptidice(L_{DHP}), adică după formarea ciclului dicetopiperazinic, acesta este supus unui proces dehidrogenat intens. Compusul este format după principiul temei cu variaţiuni, fiind rezultatul întrebuinţării a doi aminoacizi izomeri(la radical): leucina şi izoleucina. În privinţa compusului (XII) trebuie subliniat că acesta este o fosilă biochimică în a cărei structură este surprinsă legătura între nu mai puţin de trei direcţii metabolice: metabolismul peptidic(prin L_{HP}), metabolismul alchilic (prin radicalul $C_{10}H_{17}$) şi deosebit de important, metabolismul p-HO-chino-metanic (căci aşa cum se observă structura o-alchilantă a nucleului benzenic este interdictivă pentru izomerizarea la configuraţia p-benzo-chinometanică. Cum asupra acestui ultim aspect am făcut deja o precizare [3] ne vom permite să nu mai revenim. Vom prezenta în continuare încă trei fosile biochimice deosebit de interesante. Este vorba de compuşii(XIV), (XV) şi (XVI). Importanţa primilor doi compuşi este că sunt derivaţi alaninici ai sistemului pirimidinic, fiind cu alte cuvinte forme intermediare între baze azotate care stau la baza structurii acizilor nucleici şi α-aminoacizi. În ceea ce priveşte compusul (XIV), acesta este pur şi simplu un derivat al citozinei în care restul alanil este legat în felul şi în poziţia caracteristice metabolismului acizilor nucleici. Este vorba de legarea de tip N-glicozidic [4]. Compusul provine cu mare probabilitate prin eliminarea apei dintre atomul de H al grupei NH pirimidinice şi gruparea HO a unei molecule de sterină. Compusul (XV) deşi nu tot atât de evident legat de metabolismul bazelor nucleice este un derivat mixt α-aminoacid-pirimidinic şi este poate o fosilă ceva mai timpurie decât compusul(XIV) la care trăsăturile metabolice ale acizilor nucleici erau deja stabilizate. Să reţinem însă un fapt pe care îl apeciem ca deosebit de important, asemenea fosile nu se cunosc (cel puţin până în prezent) pentru bazele purinice. Dar între cele două tipuri de baze diferenţele încă mai sunt şi în alte privinţe (chiar în domeniul fosilelor biochimice). În fine ultimul compus(XVI) isarina, a cărui structură este redată aproximativ(în sensul că nu este cunoscută secvenţa aminoacizilor şi nici poziţia β-hidroxiacidului), este o fosilă biochimică de mare valoare deoarece face pe deoparte dovada existenţei unei perioade în care α NH_2 acizii formau compuşi micşti cu HO acizii carboxilici prin alternanţa L_P cu L_E, dar mai dovedeşte şi un alt lucru extrem de interesant: existenţa legăturii între metabolismul polipeptidic şi cel al acizilor graşi. Acest termen al spirei Lynen a mai fost întâlnit şi în cazul metabolismului bacterian în componenţa unor fosile biochimice glucido-lipidice.Totuşi compusul(XVI), isarina, mai ridică o problemă nu tocmai lipsită de importanţă : problema insistenţei unui anumit model metabolic. Dacă asocierea acidului β-OH-decanoic la unele zaharuri parietale caracteristice putea fi "scuzată" la bacterii ca o "bâjbâială" metabolică inerentă începutului, în acest caz fiind vorba de o plantă superioară (la care deşi celuloza înseamnă ceea ce înseamnă în structura parietală) căreia peptidele i-au devenit o opţiune structurală fermă, ne găsim în faţa unei tentative de reintroducere a acidului gras în categoria compuşilor structurali. Acest lucru, coroborat cu existenţa unor componente lipidice ale unor structuri membranale cu selectivităţi foarte particulare, ne face să insistăm asupra pericolului de a considera acizii graşi în mod exclusiv ca rezervoare materiale de energie. Dar aceasta, ca şi în cazul celulozei, (dar desigur într-o măsură mult mai mică) ridică problema posibilităţii consumării propriilor elemente structurale prin valorificarea capacităţilor lor nutritive. Această diferenţă între acidul gras-element structural şi acidul-gras-nutriment obligă la concluzia că biosistemul va fi obligat să adopte succesiv puncte de vedere deosebite asupra unuia şi aceluiaşi compus în funcţie de partenerul său de combinare. Dar aceasta revine la a spune că de fapt individualitatea metabolică (material structural sau material energetic) va fi recunoscută de către biosistem prin tipul de legătură al compusului cu restul moleculei în care el îşi îndeplineşte funcţiunea. Cu alte cuvinte pentru biosistem compusul îşi pierde total individualitatea pe care o cedează (ca formă de reprezentare) tipului de legătură prin care el devine constituient al metabolismului structural sau al metabolismului energetic. Aceasta nu este nici pe departe o situaţie nouă ci numai o reluare a unui principiu deja aplicat. Este vorba, în mod concret, de polizaharidele parietale, (structurale) pentru care este caracteristică legătura β-glicozidică (dar nu numai la ele ci şi la alte foarte importante elemente structurale cum ar fi nucleotidele) în timp ce polizaharidele de rezervă sunt caracterizate de regulă prin legătura α-glicozidică. Iată deci cum unul şi acelaşi element material este în situaţia de a îndeplini funcţiuni deosebite în raport cu tipul de legătură prin care este mobilizată participarea sa la un anumit fel de structură. Se poate spune că tipul de legătură anulează

materialitatea moleculei, conferind aceleiaşi molecule o altă identitate. Mai exact vorbind legătura deţine rolul informaţional decisiv, dar trebuie să recunoaştem că ea acţionează ca un selector al unei anumite laturi a identităţii chimice a compusului, reprimând (reducând la tăcere) toate celelalte trăsături care alcătuiesc personalitatea chimică a compusului în stare liberă. Acest principiu chimic al restricţiei sau amplificării prin legare(chimică) al unei anumite părţi a chimiei unui compus, este foarte vizibilă în aceste situaţii, dar nu este nici singulară şi nici abandonată în decursul evoluţiei. Din contră, acolo unde anumite sisteme informaţionale au putut ajunge la o anumită dezvoltare generală bazată pe o evoluţie solidă, aşa cum este cazul sistemului genetic, acest principiu al obturării selective sau al manifestării unor trăsături (care în acest caz nu mai sunt cele chimice) a atins o mare dezvoltare ajungând a fi exprimat cu multă claritate. Acesta este cazul intronilor şi extronilor care îşi datoresc "tăcerea" sau manifestarea tocmai poziţiei lor (felului în care sunt legaţi în ansamblul materialului genetic). O evoluţie îndelungată a unui anumit sistem informaţional conduce însă cu regularitate la o permanentă definire a elementelor sale constitutive, lăsând chiar impresia la un moment dat că acestora nu le mai sunt permise decât anumite direcţii de manifestare. Astfel în timp ce pirimidinelor le sunt admise forme mixte cu α-aminoacizii dar nu cu izoprenul, purinele din contră nu formează compuşi micşti cu aminoacizii, dar formează un număr apreciabil de compuşi de tip izoprenic. Ceva mai mult tipul de legătură al compuşilor micşti este şi el extrem de caracteristic în cazul celor două tipuri de baze nucleice. Pirimidinele formează legături N-C (sau C-C) prin eliminarea unui atom de H de la N (sau uneori de la un atom de C vecin) cu o grupare OH de la restul alanil al serinei.

Pirimidinele, care fixează radicalul izoprenic numai în nucleul purinic, formează legături cuaternare de amoniu (sau care pot deveni cu foarte multă uşurinţă legături cuaternare de amoniu). De fapt în structura purinică nucleul pirimidinic tot printr-o asemenea legătură se şi deschide atunci când se urmăreşte acest scop. Această legătură se realizează la atomul de N cel mai depărtat de latura comună a ciclului pirimidinic cu cel imidazolic. Nici acest fapt nu este lipsit de o anumită semnificaţie.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **40**, nr.2, 1989, p.191
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.5-6, 1992, p. 310
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr.3, 1993, p.280
4. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr.1, 1993, p. 79

MIHAI ZAMFIR

Conjunctură economică

Situaţia amoniacului pe plan mondial

Cu o capacitate care se situează, în prezent, pe plan mondial, la aproximativ 118 mil. tN(143 mil.t NH_3), amoniacul este al doilea produs din industria chimică, după acidul sulfuric(233 mil.t) şi înainte de uree (99 mil.t) derivată din amoniac. Etilena ,primul produs al chimiei organice de bază urmează la mare distanţă, cu o capacitate de 62 mil.t.

Peste 87 % din amoniacul produs este utilizat pentu fertilizare fie direct prin injectare în sol(procedeu puţin răspândit în afară de SUA), fie după transformare: în *azotat de amoniu* (conţinut teoretic 35%N dar în realitate nu depăşeşte 33,5%N), în DAP (diamoniu fosfat, îngrăşământ binar cu 25%N) şi în *uree* devenită în 20 ani, îngrăşământul cu azot cel mai mult utilizat pe plan mondial datorită conţinutului său înalt în azot (46%N) şi datorită bunei integrări a producţiei acesteia cu cea a amoniacului, de la care utilizează CO_2 principalul produs secundar.

După o distanţare spectaculoasă intervenită la începutul anilor '60 şi după un ritm de creştere înalt care s-a menţinut până în anii '80, producţia de amoniac a progresat într-un ritm asemănător cu cel al populaţiei pe plan mondial, în ultimul deceniu.

Diverse evenimente ca de exemplu problemele Politicii Agricole Comune(PAC) din Europa, criza din Orientul Mijlociu, situaţia din Europa centrală şi de est, dezordinea din fosta URSS au avut efecte negative asupra cererii mondiale de îngrăşăminte cu azot, care a scăzut în anii 1990 - 1992.

După un studiu publicat de Banca Mondială în iunie 1992, cererea momdială de azot trebuie să crească în medie cu 1,5% pe an până în anul 2000, dar inegal în diferite zone. Astfel se prevede ca în Asia consumul să crească cu 37% în această perioadă în timp ce în C.S.I va scădea cu ≈ 5,5% iar în Europa cu 12%.

Utilizarea amoniacului în scopuri industriale, care reprezintă doar un procent mic din consum, în special în ţările dezvoltate, va progresa lent (mai puţin de 1% în următorii cinci ani).

In aceste condiţii, experţii de la Banca Mondială estimează că cererea şi oferta vor rămâne echilibrate la începutul anilor '90 cu un grad de utilizare a capacităţilor de 81-82%.

După punerea în funcţiune a noilor capacităţi în Asia se va crea o situaţie de uşoară supracapacitate, care nu se va resorbi decât spre sfârşitul acestui secol. Insă totul va depinde de evoluţia economiei în ţările Europei centrale şi de est, deoarece o scădere a consumului acestora asociată cu nivelul producţiei ridicat, riscă să mărească rolul acestor ţări deja pe primul loc pe plan internaţional în ceea ce priveşte exportul mondial de amoniac (cu ≈ 4 mil.t/an) adesea la preţuri de dumping.

Situaţia producţiei de amoniac trebuie să ţină seama de două elemente contradictorii: o piaţă deosebit de dispersată şi o materie primă(gazele naturale) al cărei preţ variază într-un raport 1 la 6, între 0,5 $/mil. Btu(în Arabia Saudită sau Venezuela) şi aproximativ 3$/mil Btu (în nordul Europei (tabelul 1)

Tabelul 1

COSTURILE DE PRODUCŢIE COMPARATE ALE AMONIACULUI PE PLAN MONDIAL*

Costuri	U.M.	Europa de vest	S.U.A. (Golf)	Trinidad	Golful Arabo-persic
Gaze naturale	$/Mil. Btu	2,80	2,10	1,22	0,50
Consum	Mil Btu/t	38	40	40	40
Cost	t NH_3	106	84	49	20
Costuri totale	$/t	129-159	109-123	70-90	105-175

* Preţul de vânzare a amoniacului (variabil, după regiune) este de ordinul 120$/t

Dacă costurile de investiţii şi de transport permit reechilibrarea (într-o oarecare măsură) a acestor diferenţe, acestea nu vor permite, în cele mai multe cazuri, de a asigura o competitivitate durabilă a instalaţiilor energetice puţin performante fără acces privilegiat la o materie primă cu o piaţă bună, cum există încă, câte una, în special în sudul Europei.

Imbătrânirea, în general, a utilajelor din instalaţiile de amoniac vor lăsa, în aceeaşi măsură, să planeze incertitudinea asupra disponibilităţii viitoare de capacităţi de producţie.

In prezent, pe baza aprecierilor Băncii Mondiale, 40% din instalaţiile de amoniac au peste 50 de ani vechime şi 20% de peste 20 de ani, ceea ce va antrena oprirea definitivă a 1,5-2 mil. t/an capacitate de amoniac în cursul acestui deceniu.

Ar trebui să fie puse în funcţiune ceva mai puţin de zece unităţi noi în fiecare an pentru a compensa această scădere şi să corespundă la creşterea prevăzută a necesarului.

Evoluţia capacităţilor mondiale, care au marcat o scădere netă în 1992 faţă de 1990(118 mil.t faţă de 124 mil. t) nu demonstrează cele menţionate mai sus.

Au fost identificate deja mai multe sedii privilegiate pentru noile instalaţii şi anume: Arabia Saudită, Indonezia, Marea Caraibelor şi Venezuela. Din contră, nu există nici o speranţă în Europa unde vor rămâne puţine instalaţii a căror importanţă în aprovizionarea continentului este în descreştere dar care vor putea juca un rol esenţial pentru dezvoltarea noilor tehnologii mai eficiente şi mai puţin poluante.

Un exemplu (în acst caz din afara Europei) instalaţia de amoniac de la Ocelot Ammonia C_y de la Kitimat (Columbia britanică), utilizează noi catalizatori KAAP - procedeul Kellogg fără fier şi pe bază de Ru şi Rb, care constituie, după specialişti, o premieră cu un avans semnificativ în domeniul catalizatorilor pentru sinteza amoniacului de la prima unitate realizată de societatea BASF în 1913.

Informations Chimie, nr.346, mar.1993, p.161

L.P.

Situaţia sodei calcinate în Europa de Vest

Compania Chemische Fabrik Kalk Germania va închide instalaţia de sodă calcinată, clorură de calciu şi aditivi anorganici alimentari, cu o capacitate de producţie de 300.000 t/an, la sfârşitul anului 1993.

Pierderile mari înregistrate rezultate din scăderea puternică a preţului sodei calcinate s-au datorat supracapacităţii pe plan mondial. Producătorii europeni au fost afectaţi de creşterea competitivităţii datorită importului acestui produs din S.U.A şi din ţările din Europa centrală şi de est, la preţuri mici în urma ridicării restricţiilor anti-dumping din Comunitatea Economică, în anul 1990.

Problemele companiei Kalk au fost mărite şi prin dezavantajele cheltuielilor de exploatare care sunt tipice celor mai mici astfel de instalaţii în Europa. Creşterea costurilor pentru protecţia mediului înconjurător reprezintă de asemenea un factor deoarece s-a intensificat recircularea sticlei.

S-ar putea ca în viitorul apropiat să fie închise şi alte instalaţii de sodă, ca de exemplu Mattes şi Weber.

Incercarea de impunere a taxelor anti-dumping asupra produsului din S.U.A par timide existând posibilitatea ca productorii europeni să poată avea dificultăţi în acuzarea producătorilor americani al căror cost de producţie este foarte scăzut, preţurile pe piaţa internă din S.U.A. situându-se la aproximativ 92,6 $/t(84 $/short t) ex-fabrică pentru clienţii cu contracte mari şi la 135$/t f.o.b. US Gulf. Aceste preţuri sunt considerabil mai scăzute decât preţurile din Europa, ca de exemplu 200 $/t în Germania şi 180 $/t în Marea Britanie.

Pe plan mondial, se apreciază că gradul de utilizare al capacităţilor instalaţiilor de sodă calcinată a scăzut la aproximativ 83% în 1992 şi se prevede o mică îmbunătăţire în anul 1993.

European Chemical News, **59**, nr. 1569, 17 mai 1993, p.11

L.P.

Noi oportunităţi de investiţii în industria chimică din Arabia-Saudită în sectorul privat

Noi oportunităţi de investiţii în sectorul privat, în valoare de 800 mil.$ au fost anunţate în cadrul unui simpozion în domeniul petrochimiei ţinut recent de Ministerul Industriei şi Electricităţii şi de Eastern Province Chamber of Commerce & Industry din Arabia Saudită.

Printre produsele care urmează să fie fabricate sunt incluse: răşinile alchidice, poliacetatul de vinil, anhidrida maleică, poilesteri nesaturaţi, pentaeritrita, cauciucul butil, dioctilftalatul , hipocloritul de calciu, caprolactama, răşinile epoxidice, hipocloritul de sodiu, oxidul de zinc, alcoolul polivinilic, fenolformaldehida, negru de fum, policarbonatul şi azotatul de amoniu. Pe listă nu este trecut acidul fosforic. Firma Sabic şi filiala sa, Ibn-Al-Baytar, menţionează că nu sunt încă hotărâte de a pune planul în aplicare pentru construirea unei instalaţii de acid fosforic cu o capacitate de 500000 t/an la Al Jubail şi dacă această instalaţie va fi construită, nu sunt siguri încă, dacă o vor include la sectorul privat. Acidul fosforic este materia primă pentru fabricarea DAP(diamoniufosfat) care deja este produs de sectorul public. Se consideră că firma Sabic ar putea să pretindă o anumită participare în proiect.

European Chemical News, 59, nr. 1569, 17 mai 1993, p.35

L.P.

Cererea de polietilentereftalat pentru sticle

Cererea de polietilentereftalat (PET) calitate pentru sticle continuă să fie mare şi noi capacităţi de producţie sunt prevăzute să intre în funcţiune. O serie de producători se gândesc să treacă de la producerea PET calitate pentru fibre, la producerea PET calitate pentru sticle. Dar, după cum menţionează specialiştii, nu este întotdeauna permisă această schimbare şi chiar când este posibilă, aceasta are limitări. Deci noile capacităţi vor constitui elementul principal de progres în acest domeniu. Noile instalaţii care vor produce sticle din PET pot fi adăugate alături de cele care vor produce fibre pe bază de PET. Astfel firma Nan Ya Plastics din Taiwan va construi un astfel de complex. Deasemenea, mai multe instalaţii de fibre scurte poliesterice din China, au adăugat unităţi de producere a sticlelor din PET.

În afară de firma Wellman (Shrewsbury, New Jersey) care în prezent prelucrează 34 mii t/an PET din instalaţia de fibre poliesterice pentru producerea sticlelor PET la instalaţia sa de la Darlington, SC, specialiştii consideră că sunt intâlnite numai puţine firme care procedează astfel.

Printre acestea pot fi menţionate: Societatea Eastman Chemical (Kingsport, TN) şi două sau trei instalaţii producătoare de poliesteri din Spania.

Chemical Week, **152**, nr. 5, 10 febr. 1993, p.10

L.P.

Privatizări în industria chimică din Rusia

Trei întreprinderi chimice sunt incluse în prima fază a privatizării în Rusia, începând cu Volgograd. Aceste trei întreprinderi sunt: întreprinderea de detergenţi şi produse Alfa de consum; Azotnokislorodnîi Zavod şi fabrica Kaustik una din cele mai mari întreprinderi chimice din Rusia.

International Finance Corp. (IFC) Washington acţionează drept consilier consultativ în implementarea licitaţiei . De asemenea programele conduse de IFC au început să se deruleze în Nizhni Novgorod, Tomsk, Novosibirsk şi Cheyabinsk.

Sunt disponibile diferite opţiuni, fiind inclusă posibilitatea ca salariaţii să cumpere 51% din acţiuni iar restul la licitaţie.

Partenerii străini dorind să cumpere participaţii vor trebui să intervină prin agenţi ca să obţină garanţii.

Societata Samuel Montagu, Londra este implicată în privatizarea unor întreprinderi din St. Petersburg în timp ce societatea Price Waterhouse, Washington este implicată în alte cinci regiuni. Agenţia de stat pentru privatizare Goskomimushkestvo, Moscova se ocupă în acest sens în diferite regiuni.

O mare atenţie se dă complexului modern Kaustik, cu 6870 salariaţi. Aproximativ 29% din acţiunile acesteia vor fi scoase la licitaţie la care se vor adăuga 20% pentru partenerii strategici. In cadrul complexului Kaustik se produc: produse cloro-sodice, policlorură de vinil, clormetani şi alte produse care nu se fabrică în nici o altă instalaţie din Rusia, fiind incluse : coloranţi alimentari, vitamine, înălbitori lichizi şi stimulatori de creştere a plantelor. Instalaţia de gaze aprovizionează cu materii prime trei întreprinderi din apropiere şi anume : o instalaţie de sinteză organică şi două instalaţii de anvelope şi tuburi de la Volzhski.

Chemical Week, 152, nr. 5, 10 febr. 1993, p.15

L.P.

Progrese în domeniul privatizării industriei chimice în Cehia

Două companii din vest - Shell şi un consortium format din : Agip, Conoco şi Total - au oferte pentru achiziţionarea operaţiunilor de rafinare de la Chemopetrol Litvinov şi Kaucuk Kralupy, ambele în Republica Cehia. In acelaşi timp, companiile Amoco, Neste şi PCD studiază posibilitatea achiziţionarea unor instalaţii care produc materiale plastice, de la Litvinov. Astfel, compania Amoco este interesată să achiziţioneze o instalaţie de polipropilenă; Neste, o instalaţie de polietilenă iar PCD vrea să achiziţioneze ambele instalaţii. Două firme din Cehia sunt incluse în cel de al doilea plan de privatizare, care începe la mijlocul anului 1993.

Până în prezent nu există nici o ofertă pentru instalaţia de polistiren cu capacitate de 80000 t/an şi cea de cauciuc butadien-stirenic de 60000 t/an care aparţin complexului Kralupy, cu toate că reprezentanţi ai firmei Atochem au vizitat recent instalaţiile.

La Litvinov au fost efectuate lucrări de modernizare în interiorul instalaţiei de etilenă care are o vechime de 12 ani şi o capacitate de producţie de 450 000 t/an.În prezent, instalaţia care funcţionează la o capacitate de 400 000 t/an, aprovizionează instalaţiile de la Neratovice şi totodată exportă pe diferite pieţe.

O conductă existentă între Litvinov şi Bohlen din fosta RDG care era utilizată pentru expedierea a 100000 t/an etilenă la Bohlen în schimbul unei cantităţi corespunzătoare de nafta, este în prezent neutilizată. O propunere cuprinde reactivarea acestui schimb.

În urma deciziei opririi din funcţiune a instalaţiei de etilenă de 100 000 t/an de la Leuna, Germania, este în studiu extinderea instalaţiei de cracare de la Bohlen cu 100 000 t/an ajungând la 400 000t/an până în anul 2000.

Între timp, în urma despărţirii Cehoslovaciei, conducta Transpetrol care livra ţiţei din Rusia a fost împărţită în două. Pentru aprovizionarea Slovaciei va fi conducta Transpetrol, iar pentru Cehia va fi conducta Petrotrans.

Chemical Week, 152, nr.5, 10 febr. 1993, p.15

L.P.

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Utilizarea cogranulelor pentru îmbunătăţirea acţiunii unor componenţi

Compania Rhône Poulenc a pus la punct un produs şi anume cogranule carbonat - silicat. Utilizate drept componente în detergenţi lichizi acestea pot înlocui o serie de produse ca tripolifosfaţi (TPP), zeoliţi cât şi unele substanţe organice, care sunt adăugate pentru îmbunătăţirea acţiunii diferiţilor componenţi.

În compoziţie, cogranulele conţin 55% carbonat de sodiu, 20% silicat de sodiu şi 16% apă. Carbonatul de sodiu rămâne, în cea mai mare parte, anhidru, apa prezentă rămâne legată de silicat care conservă astfel o formă polianionică. Particulele de carbonat de sodiu sunt aglomerate în soluţia de silicat. Datorită diluţiei, soluţia concentrată de silicat activ difuzează în apă şi carbonatul reacţionează cu calciul şi magneziu. Apoi, polianionii reţinând carbonaţii îi împiedică pe aceştia să precipite. Se asigură astfel depunerea impurităţilor şi un efect anticoroziv.

Trei brevete protejează acest produs care este prezent la prima sa evoluţie. In anul 1992, compania Rhône - Poulenc a vândut peste 10 000t de cogranule, obţinând o cifră de afaceri de aproximativ 30 mil.F. Unitatea de producţie care se află la Nogent - L'Artand, dispune, în prezent, de un potenţial de 40 000t/an. Cu cogranule, sectorul IOM al companiei, dispune de un produs cu bune perspective pe piaţa detergenţilor care în Europa de vest reprezintă 4,3 mil.t din care 3,7 mil.t sub formă de soluţii pentru spălarea lenjeriei, aproximativ 1kg/zi şi persoană

Informations Chimie, nr. 346, mar. 1993, p. 199

L.P.

Reciclarea pieselor uzate de automobile

Röhm şi HK - Konsortium für Wertstoff Recycling o societate mixtă asociată cu Hüls şi Metallgesellschaft, lucrează la un proiect de reciclare a luminatoarelor de spate şi a semnalizatoarelor de automobile din polimetilmetacrilat (PMMA). Obiectivele de studiu constau în reciclarea mecanică şi chimică a PMMA pentru obţinerea de granule de calitate superioară, reutilizabile pentru aplicaţii de înalt nivel tehnologic.

Operaţiunea este simplă pentru masca luminatoarelor de spate şi pentru semnalizatoare dar mult mai complexă pentru luminatoarele de spate şi sistemul complet al semnalizatoarelor unde PMMA este asociat cu alte materiale. Insă rezultatele încurajatoare au convins partenerii să se lanseze în construirea unei instalaţii la scară industrială.

Informations Chimie, nr. 346, mar. 1993, p. 206

L.P.

Noi procedee pentru sinteza chinonelor şi a aldehidelor aromatice

Laboratorul de Tehnologii Electrochimice şi de Electrotehnologii (LTEE), Hydro-Quebec, a semnat primul său acord care îi permite utilizarea unui procedeu recent brevetat, pentru sinteza chinonelor şi a aldehidelor aromatice.

Pe baza acordului, filiala canadiană din Taiwan, Taysung Enterprises va utiliza procedeul LTEE pentru sinteza unui compus chimic chinoid folosit în fabricarea coloranţilor. Noul procedeu, care se bazează pe tehnologia de oxidare a ceriului, este rezultatul programului mixt de dezvoltare, cu compania WR Grace, care a fost iniţiat la mijlocul anilor '80. Acesta este folosit într-o instalaţie pilot de 100t/an în Shawinigan, Quebec, pentru verificarea unei noi căi pentru fabricarea tetrahidroantrachinonei, un catalizator de delignifiere utilizat în industria celulozei şi hârtiei. Procedeul oferă o selectivitate înaltă, costuri de capital scăzute, costuri de funcţionare competitive, condiţii blânde de operare şi fără efluenţi.

Se prevede ca acest procedeu să fie utilizat pentru sinteza unei game largi de produse, care include şi următoarele: 2-metil-1,4-naftochinonă (vitamina K sintetică), p-T-butil-benzaldehidă, p-anialdehidă, o-clorobenzaldehidă şi p-tolualdehidă.

Filiala Taysung intenţionează să construiască o instalaţie înainte de 1995, probabil în Quebec. LTEE consideră că electrosinteza organică are bune perspective în special în domeniul chimiei organice fine.

European Chemical News, 59, nr. 1569, 17 mai 1993, p. 32

L.P.

Un nou procedeu pentru reducerea volumului şi a toxicităţii reziduurilor acide

Fluxul de acid rezidual care conţine metale grele constituie una din problemele cele mai persistente de tratare a reziduurilor din industrie.

Peste 15 000 companii mari şi mici, generează peste 3,65 mil.t/an reziduuri acide.

Un procedeu economic pentru reducerea volumului şi toxicităţii acestui tip de reziduu acid a fost dezvoltat la Departament of Energy 's Pacific Northwest Laboratory (PNL) de la Battele şi recent a fost brevetat la o firmă privată, Viatec/Recovery Systems Inc.

Tehnologia este aprobată fiind prezentată în Pittsburgh de Federal Laboratory Consortium Award for Technology Transfer, la 19 aprilie 1993.

Procedeul a fost numit "Waste Acid Detoxification Reclamation (WADR).

Instalaţia pilot şi fazele de transfer de tehnologie ale proiectului sunt conduse de şeful grupului PNL. Acesta menţionează că economiile potenţiale utilizând procedeul WADR sunt estimate să fie mai mari de 1-5$/gal acid rezidual tratat. Operaţiuni, ca de exemplu, galvanoplastia şi finisarea suprafeţelor din industriile: electronică, aerospaţială, automobile, prelucrarea metalelor, oţel şi industria de apărare aşteaptă să beneficieze de această tehnologie.

Sistemul instalaţiei pilot WADR este modular şi poate fi adaptat pentru o varietate mare de procese. Fluxul de acid rezidual poate fi prelucrat continuu pe loc într-o proporţie de 40l pe oră. Echipamentul de separare este compus dintr-un separator pentru separarea bruscă şi o coloană de distilare în vid cu un condensator şi un refierbător. De asemenea sunt incluse în sistem: rezervoare, schimbătoare de căldură, pompe, instrumentaţie şi conducte.

O utilizare proprie va cuprinde fluxul de acid uzat conţinând acid sulfuric, acid fosforic sau acid azotic împreună cu cupru, zirconiu sau nichel. In prima treaptă, amestecul de acid rezidual este pompat spre boilerul încălzit cu abur unde amestecul este parţial evaporat. Apoi în separator este separat în lichid care conţine metalele grele şi în vapori care conţin acidul şi apa. Lichidul este colectat într-un rezervor unde metalele grele pot fi îndepărtate prin precipitare. Vaporii sunt separaţi într-o coloană de distilare în vid, rezultând un acid pur care poate fi recirculat.

Sistemul, în afară de faptul că poate fi proiectat pentru o varietate mare de utilizatori, poate, de asemenea, să fie adaptat cererilor companiilor mari şi mici. De exemplu, tehnologia WADR poate fi considerată ca un sistem continuu, mai mare, pentru industria aeronautică şi industria oţelului care generează mii de galoane de acid uzat în fiecare săptămână. De asemenea poate fi construit ca sistem portabil de şarjă pentru unităţile mici de acoperiri galvanice (metalizări) care generează numai sute de galoane de acid uzat într-o lună.

Echipamentul este fabricat din materiale dublu laminate combinând rezistenţa la coroziune a fluoropolimerilor cu rezistenţa şi economia compozitelor armate de exemplu cu fibre de sticlă. Această combinaţie conferă în afară de rezistenţa la coroziune şi avantajul că echipamentul are greutate mică şi poate prelucra aproape orice tip de acid mineral; în plus utilizează energia din reziduu, ca de exemplu aburul la presiune mică.

Testele făcute pe instalaţia pilot au demonstrat că volumul de acid uzat poate fi redus cu peste 95%. Puritatea acidului recuperat este controlată şi aceasta poate fi mai mare decât a acizilor de calitate industrială. In plus, metalele recuperate pot fi reutilizate sau vândute.

Chemical and Engineering News, **71**, nr.14, 5 apr., 1993, p. 27

L.P.

Tendinţele polimerilor rezistenţi la temperaturi înalte în S.U.A.

In ciuda unor dereglări recente în ritmul de creştere al cererii în S.U.A., vânzările de polimeri rezistenţi la temperaturi înalte au o valoare de 2 mrd.$. Acestea au înregistrat o creştere de 15%pe an din 1984 până în 1990 şi vor creşte totuşi cu 8% pe an în anii '90. Cererea produselor mai noi, ca de exemplu: policetonele, polisulfonele, polibenzimidazolul, poliimidele, polifenilen sulfura, polieterimida şi polimerii pe bază de cristale lichide, se prevede să crească cu peste 10% pe an datorită, în special necesarului de materiale cu performanţe înalte în domeniul electric - electronic şi aerospaţial care împreună însumează 50% din piaţa de polimeri rezistenţi la temperaturi înalte. De asemenea, standardele de economisire a combustibilului în industria automobilelor au impus creşterea utilizării polimerilor cu performanţe superioare în construcţia acestora. In plus, aceste materiale înlocuiesc din ce în ce mai mult metalele în medii corozive.

Chemical Week, **152**, nr.5, 10 febr. 1993, p. 39

L.P.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Metilarea fenolului la 2,6-dimetil fenol în prezenţa oxidului de mangan drept catalizator. S-au studiat metilarea fenolului şi cracarea metanolului în prezenţa oxidului de mangan promotat chimic. Viteza de consum a fenolului şi viteza de formare a 2,6-dimetil fenolului sunt de ordinul întâi în raport cu concentraţia fenolului şi respectiv a o-crezolului. Mai mult, vitezele celor trei reacţii de cracare suferite de metanol s-a observat că sunt de ordinul întâi în raport cu concentraţia metanolului. In domeniul de temperatură, 400-470°C, s-au determinat energiile de activare a reacţiei (1) şi a formării 2,6-dimetil fenolului. Ele sunt de 115kJ/mol şi respectiv 156 kJ/mol, iar energiile de activare a celor trei reacţii de cracare a metanolului variază între 200 şi 262 kJ/mol. Expresiile de viteză s-au obţinut prin simularea metilării fenolului într-un reactor tubular adiabat . Rezultatele obţinute pe baza modelului sunt în acord cu datele experimentale obţinute cu reactorul adiabat pilot şi astfel se demonstrează fezabilitatea utilizării reactoarelor adiabate pentru sinteza 2,6-dimetil fenolului.

Fenol + metanol —> o-crezol + apă (1)

o-crezol + metanol —> 2,6-dimetil fenol + apă (2)

Reacţiile de cracare ale metanolului sunt:

$CH_3OH \longrightarrow CO + 2H_2O$ (3)

$CH_3OH \longrightarrow 0,5CO_2 + 0,5CH_4 + H_2$ (4)

$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3H_2$ (5)

Pe baza ecuaţiilor de viteză determinate, se fac simulări în vederea calculării profilelor de temperatură pentru reactorul adiabat.

LI, K.T., WANG, I., CHANG, K.-R., Ind. Eng. Chem. Res. 32, nr.6, 1983, p. 1007

D.B.

Studiul cinetic al reacţiei de sulfonare a naftalinei. Acest studiu prezintă o metodă matematică pentru analiza cineticii sulfonării naftalinei, folosindu-se acid sulfuric într-un raport molar ce variază de la 0,7 la 1,5, iar temperatura de reacţie de la 115°C la 180°C. Sulfonarea totală cuprinde mai multe reacţii consecutive, paralele şi reversibile. Probele reprezentative din amestecul de reacţie se analizează prin HPLC pentru evaluarea cantitativă a izomerilor produşi şi prin determinarea acidităţii alcalimetrice. Modelul include concentraţiile a cinci componente în amestecul de reacţie, considerându-se următoarele reacţii:

$N + S \rightleftarrows A + H_2O$

$N + S \rightleftarrows B + H_2O$

$A \longrightarrow B$

$N + 2S \rightleftarrows D + 2H_2O$

$A + S \rightleftarrows D + H_2O$

$D + H_2O \rightleftarrows A + B + S$

unde N este naftalina, S este acid sulfuric, A este acidul α-naftalinsulfonic, B este acidul β-naftalinsulfonic, D este acidul 1,5-naftalindisulfonic. Parametrii cinetici pentru aceste reacţii se evaluează din "cea mai bună fitare" datelor experimentale prin metoda celor mai mici pătrate ce minimalizează diferenţa dintre valorile măsurate şi cele calculate pe baza modelului. Acest model descrie destul de bine cu parametrii evaluaţi cinetica procesului. Din compararea modificării concentraţiei de produs în timp, în cazul unor condiţii experimentale diferite, rezultă că se obţine cea mai mare concentraţie de produs dorit, acid β-naftalinsulfonic la o temperatură de 170°C şi la un raport molar, acid sulfuric: naftalină de 1,1:1, după 90 de minute.

SHERIF, S., ş.a., Ind. Eng. Chem. Res. 32, nr.6, 1993, p. 1066

D.B.

Regenerarea cărbunelui activ ce conţine compuşi organici cu masă moleculară mare cu fluide supercritice. Printre primele aplicaţii ale fluidelor supercritice a fost regenerarea cărbunelui activ. Principalele avantaje ale regenerării cărbunelui activ sunt consumul energetic scăzut şi pierderile mici de cărbune în comparaţie cu procesul de regenerare termică. S-au determinat izotermele de adsorbţie ale naftalinei, fenantrenului, hexaclorofenolului pe cărbune activ în prezenţa dioxidului de carbon supercritic la 308K şi 318K şi la presiuni de aproximativ 100 atm utilizându-se tehnici experimentale bazate pe analize frontale cromatografice. Izotermele sunt modelate pe baza ecuaţiei lui Freundlich, iar căldurile de adsorbţie sunt determinate din pantele iniţiale ale izotermelor. Căldurile de adsorbţie s-au găsit că variază între 4-8 kcal/mol. Cantitatea de compus organic adsorbită pe cărbune s-a găsit că este independentă de natura compusului. S-a investigat de asemenea desorbţia acestor substanţe organice de pe cărbunele activ cu dioxid de carbon supercritic în aceleaşi domenii de temperatură şi presiune şi s-a făcut modelarea cu succes pe baza teoriei echilibrului local. Se observă că valoarea constantei de echilibru a cărbunelui activat creşte odată cu temperatura. S-a constat că regenerarea cărbunelui activ nu este legată în mod obligatoriu numai de solubilitatea acestor substanţe organice în dioxidul de carbon supercritic. Aceasta sugerează că profilul de desorbţie este dependent de limitele echilibrului de adsorbţie şi că solubilitatea acestor compuşi organici în fluidul supercritic nu reprezintă etapa de limitare a procesului de regenerare.

MADRAS, G., ERKEY, C., AKEGERMAN, A., Ind. Eng. Chem. Res. 32, nr.6, 1993, p. 1163

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Prepararea regioselectivă a alilgermanilor. Alilgermanii se obţin prin reacţia acetaţilor de alil cu bis (trietilgermil) cuprat cu un randament bun. S-a constatat că această reacţie prezintă regioselectivitate ridicată, gruparea trietilgermanică fiind introdusă exclusiv în partea sistemului alilic cel mai puţin substituită indiferent de poziţia iniţială a grupei acetoxilice.
În cazul acetaţilor de alil având doi centrii secundari la ambele capete ale sistemului alilic se formează preferenţial produsul prin reacţie SN2 (SN2: SN2 ' = aproximativ 9:1). Germilarea însoţită de desulfurare a alil fenil sulfurilor atunci când se foloseşte drept reactiv bis (trietilgermil) cuprat (I) conduce de asemenea la alilgermani cu randamente bune, cu aceleaşi regioselectivităţi. Se cunoaşte că metodele generale de obţinere a derivaţilor organogermanici constau în reacţia compuşilor organo metalici cu halogenură de germaniu şi în reacţia complecşilor anionici organogermanici cu halogenuri de alchil.
Când se tratează 3-acetoxi-5-fenil-1-pentenă cu 1,1 echivalenţi de trietilgermil litiu în prezenţa unei cantităţi catalitice de iodură de cupru (I) în THF la - 23°C, se obţine selectiv cu un randament de 56%, 5-fenil-1-trietilgermil-2-pentenă (E) fără formarea izomerului de poziţie. Aceste rezultate sugerează că specia activă formată în această reacţie este trietilgermil cuprat şi că reacţia este similară cu prepararea alilsilanilor prin reacţia acetaţilor de alil cu bis (dimetilfenilsilil) cuprat (Fleming şi colaboratorii săi).

YAMAGUCHI,J., TAMADA,Y., TAKEDA,T., Bull. Chem. Soc. Jpn. 66, nr. 2, 1993, p. 607

D.B.

Fotoalilarea reductivă a naftalindicarboxilaţilor de dimetil cu aliltrimetilsilan prin transferul unui singur electron. Fotoreacţia 1,4-naftalindicarboxilatului de dimetil cu aliltrimetilsilan în acetonitril-metanol conduce la produşi de alilare reductivă. Formarea produşilor decurge printr-un mecanism ce implică transferul unui singur electron de la aliltrimetilsilan la naftalindicarboxilatul aflat în stare excitată (singlet), atacul radicalului alilic generat prin scindarea legăturii C-Si din cationul radicalic al derivatului naftalinic obţinându-se un intermediar anionic şi protonarea intermediarului. Fotoreacţia 1,2-naftalindicarboxilatului de dimetil cu aliltrimetilsilan conduce la produşi de alilare reductivă existând posibilitatea unei alte reacţii fotochimice secundare cu obţinerea unui produs nou de alilare reductivă. Prin reacţiile fotochimice ale 1,3-2,3- şi 2,6-naftalindicarboxilaţilor de dimetil cu aliltrimetilsilanul pot rezulta ciclobutani, posibil prin reacţii fotochimice suferite de produşii de alilare reductivă.
Mecanismul ce implică transferul unui singur electron este demonstrat de modificarea energiei libere (ΔGet) ce însoţeşte transferul unui singur electron de la aliltrimetilsilanul la derivaţii naftalindicarboxilaţi aflaţi în stare excitată (singlet) şi de constanta de viteză a stingerii fluorescenţei (kq).
Poziţia în care are loc atacul radicalului alil la naftalindicarboxilaţii dimetilici sub formă de anioni radicalici şi poziţia în care se realizează protonarea anionilor rezultaţi în urma atacului radicalului alilic se discută pe baza valorilor densităţii de spin a anionilor radicalici ai derivaţilor naftalindicarboxilaţi obţinute din calcule MNDO şi din încărcările atomice nete ale anionilor model.

KUBO, Y., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn. 66, nr.2, 1993, p. 541

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Conversia metanului la propanal la presiune normală. Se descrie un proces continuu ce utilizează trei catalizatori pentru sinteza propanalului din metan şi aer, la 1 atm cu un randament de 13,2%. Cele trei reacţii catalitice sunt: (1) cuplarea oxidativă a metanului ce conduce la etenă cu un randament de 8,97% care are loc în prezenţa $BaCO_3$ promotat cu potasiu la 900°C, raportul CH_4: aer fiind de 2: 5, iar debitul de 30ml/min; (2) oxigenarea parţială în prezenţa Rh/Al_2O_3 la 777°C, raportul CH_4: aer fiind tot de 2:5. Se obţine o conversie a metanului de 94%, iar selectivităţile pentru CO şi H_2 sunt de 97% şi respectiv 99%. Catalizatorii de Rh şi Ni suportaţi pot cataliza formarea gazului de sinteză din metan şi dioxid de carbon în condiţii de reacţie similare; (3) hidroformilarea etenei cu gazul de sinteză, la 1 atm. în prezenţa $RhH(CO)(Ph_3)_3$ drept catalizator cu producerea propanalului.
Acest articol prezintă procedeul combinat de cuplare oxidativă şi de oxigenare parţială a metanului ducând la hidroformilarea etenei cu obţinerea propanalului cu un randament de 13%, procesul având loc la presiune atmosferică. Se sugerează că prin procedeul combinat se pot obţine randamente mai mari în propanal decât în cazul formării etenei prin reacţia de cuplare oxidativă de sine stătătoare.
Se examinează efectul condiţiilor de reacţie asupra randamentului în propanal.

GREEN,M.L.H., ş.a., Ind. Eng. Chem. Res. 32, nr.6, 1993, pag.1030

D.B.

MEDICAMENTE

Comprimate de fenilpropanolamină cu eliberare controlată. Pentru a prepara aceste comprimate s-au aplicat trei metode: comprimarea directă (utilizând metoda Dynasan), comprimarea după granularea umedă şi coprecipitarea. Ca materii auxiliare s-au utilizat: polimeri celulozici, răşină acrilică şi un polimer policarbofil, în raporturi diferite, polimer/substanţă

medicamentoasă. In cazul comprimării directe, ca materii auxiliare, s-au utilizat carboxilmetilceluloza şi alţi polimeri şi ca liant polivinilpirolidina. Eudragit S nu a fost potrivit pentru comprimare, în aceste condiţii. Pentru granularea umedă, înainte de comprimare, s-a utilizat fie Eudragit RS fie Eudragit R.L. şi ca liant polivinilpirolidonă. Prin această metodă nu s-au putut prepara comprimate cu Eudragit S deoarece acesta nu se dizolvă în solventul ales (cloroform). Pentru coprecipitare, înainte de comprimare, s-a utilizat drept polimer, Eudragit S, ca solvent, alcoolul etilic, şi ca liant polivinilpirolidona. De asemenea, s-au preparat comprimate dublu strat. Primul strat s-a preparat prin comprimarea dozei iniţiale, care reprezintă aproximativ 32% din cantitatea calculată de polivinilpirolidonă. Al doilea strat reprezintă doza admisă de substanţă medicamentoasă şi polimerul policarbofil. Studiindu-se care dintre polimerii utilizaţi conferă o greutate potrivită comprimatului cât şi un efect pronunţat de eliberare controlată s-a constatat că: în cazul utilizării carboximetilcelulozei pe măsura creşterii concentraţiei în acest polimer a crescut şi viteza de eliberare a substanţei medicamentoase (totuşi profilul de eliberare a fost aproape acelaşi, pentru fiecare concentraţie); cu o concentraţie mai mare de polimer s-a format un strat mai gelatinos şi mai rezistent la penetrarea apei, difuzia substanţei medicamentoase, eroziune şi deci o eliberare retardată. Raportul potrivit substanţă medicamentoasă/ polimer s-a constatat a fi de 1:5. In general, eliberarea substanţei medicamentoase, din matricea de polimer, a fost ceva mai puţin rapidă în mediu acid (*p*H-1,2) decât în tampon fosfat (*p*H 7,4), în special în cazul în care caracteristicile polimerului nu au fost afectate prin astfel de modificări de *p*H. Solubilitatea fenilpropanolaminei, care este o bază slabă, a fost dependentă de *p*H. Aceasta s-a solubilizat, în cea mai mare măsură, la *p*H în jur de 2,5. Viteza şi cantitatea de substanţă medicamentoasă dizolvată a fost mai mare, în timp de 30 min., la *p*H2 decât la *p*H 7,5; totuşi diferenţele nu au fost însemnate. Cea mai mare retardare a eliberării fenilpropanolaminei, din comprimatele preparate prin comprimarea directă a respectivei substanţe medicamentoase şi polimerului, în raport de 1:5, a avut loc în cazul în care acesta a fost policarbofil, urmat de carboximetilceluloză, metilceluloză, etilceluloză, celuloză acetat, celuloză triacetat, Eudragit RS şi RL. Comprimatele dublu strat, preparate cu policarbofil într-un strat şi cu un polimer cu dizolvare rapidă (polivinilpirolidona), în alt strat, au avut un profil de dizolvare acceptabil, care nu a depins de timp, după o perioadă apreciabilă. Comprimatele preparate cu Eudragit RL şi RS, prin comprimare directă, au permis o eliberare mai rapidă a substanţei medicamentoase. In cazul în care s-au utilizat aceeaşi polimeri, dar s-a aplicat metoda granulării umede, viteza de eliberare a fost bună. La aplicarea coprecipitării viteza de eliberare a fenilpropanolaminei din comprimatele preparate cu Eudragit S, a fost superioară vitezei de eliberare a respectivei substanţe medicamentoase, din comprimatele preparate cu Eudragit RL; în cazul în care comprimatele s-au preparat cu Eudragit RS viteza de eliberare a fost însă inferioară. Deci cea mai bună retardare a substanţei medicamentoase s-a obţinut în cazul în care s-a utilizat Eudragit RS.

*** Pharm. Ind. 35, 1993, nr.4, p.39

M.M.

Sinteza pilocarpinei. In cadrul sintezei pilocarpinei, luând drept bază 2-acetilbutirolactona, pentru construcţia stereospecifică a părţii imidazolice cis la gruparea etilică, pe ciclul butirolactonei, au fost necesare şapte etape. Sinteza poate avea loc şi în patru etape, având drept bază p acetilbutenolidă, dar aceasta este instabilă. Luând drept bază de sinteză 2-acetil-butirolactona s-a procedat astfel încât să se obţină o lactonă. Prin eliminare oxidativă, cu apă oxigenată, s-a separat epoxidul corespunzător de oxidul de seleniu, dar în prezenţa unui exces de ciclopentadienă s-a obţinut, cu un bun randament, şi două endo şi exo biciclocetone. Termoliza în vacuum, cu flacără, a cetonelor obţinute, a condus la enone prochirale. Pentru reducerea chirală a enonei, dintre agenţii de reducere, asimetrică, s-a ales (+)- β—clordiizopincamfenilboran [(+)-Ipc_2BC]. Pentru introducerea chiralităţii a fost necesară însă şi o rearanjare Claisen. In ultima etapă a sintezei aplicarea unui procedeu blând de preparare de imidazoli 1,5 disubstituiţi a condus la obţinerea pilocarpinei neânsoţite de izopilocarpină, apimer C_3 nedorit. Pentru obţinerea imidazolilor 1,5 disubstituiţi s-a ales o metodă descrisă de van Leusen şi colab. bazată pe reacţia de eliminare-cicloadiţie anionică [3+2] a (p-tolilsulfonil) - metil izocianidei (TOsMIC) cu aldimine. Este clar faptul că prepararea părţii de imidazol 1,5-disubstituit ar trebui să aibă loc în absenţa nucleofilelor de prisos. Astfel, în absenţa unui exces de metilamină s-a obţinut pilocarpina, cu randament de 61%, fără a se izola aldimina intermediară. In plus, reacţia a avut loc fără epimerizarea la C_3 şi se pare că este prima reacţie care conduce la obţinerea de pilocarpină neînsoţită de izopilcarpină.

HORNE, A.D., şi colab.; J. Org. Chem., 58, 1993, nr. 1, p.62

M.M.

Disponibilitatea clorhidratului de meveberină, din supozitoare. În vederea realizării unei formule de fabricaţie, din care clorhidratul de meveberină să se elibereze optim, s-au preparat diferite formule de supozitoare cu diferite baze în special : Witepsol E_{75}, H_{15}, Suppocire AM, MC, Novata 75, polietilenglicol 4000; 6000 în raport 40: 60 şi unt de cacao. Investigându-se eliberarea, în vitro, a respectivei substanţe medicamentoase, din tampon fosfat Sorensen cu *p*H 7,4., utilizând metoda dializei, s-a constatat că bazele de supozitoare au fost eficace în următoarea ordine: polietilenglicol>Suppocire AM> Witepsol H

15> Witepsol E_{15}> unt de cacao> Supocire MC> Novata 75> Witepsol E 75. De asemenea, testându-se diferiţi agenţi activi de ne-ionici, în privinţa eficacităţii pentru eliberarea clorhidratului de meveberină, din baza Suppocire AM, aceştia au fost eficace astfel: Tween 60> Tween 20> Brij 35> Myrj 53> Brij 58> Myrj 51. Trebuie menţionat faptul că viteza de eliberare maximă obţinută din baza Suppocire AM, a fost de 17,3 mg %/oră, iar adăugarea de Tween 60 1% g/g în baza de supozitoare a determinat o creştere a vitezei de eliberare 24,59 mg %/oră. De asemenea, s-a constatat că viteza de eliberare a respectivei substanţe medicamentoase a crescut dependent din punctul de topire al bazei de supozitoare şi HLB al agenţilor activi de suprafaţă. Activitatea clorhidratului de meveberină s-a determinat pe subiecţi biologici şi s-a constatat că tratamentul acestora cu respectiva substanţă, timp de 2 ore, a antagonizat efectul spasmogen atât al acetilcolinei cât şi al clorurii de bariu, în proporţie de 66,2% şi respectiv 93,45%. Rezultatele analizei de eliberare a clorhidratului de meveberină, din diferite baze de supozitoare, conform cu zero, cineticile de prim ordin şi un model de difuzie, se prezintă tabelar, iar profilul de eliberare a respectivei substanţe, din diferite baze de supozitoare şi în funcţie de diferite concentraţii de agent activ de suprafaţă se reprezintă grafic.

*** Pharm. Ind., 55, 1993, nr.4, p. 36

M.M.

Sinteza celui mai nou diterpenoid tetrachinanic, crinipellin B. Diterpenoidele de tip crinipelanic constituie o mică familie de produse naturale cu o structură fără precedent, cuprinzând o configuraţie structurală 12-izopropil-4,8,11-trimetiltetraciclo $[6,6.0.0^{1,11}0.^{3,7}]$ tetradecan. Trei compuşi din această familie: crinipellin A, O-acetilcrinipellin A şi crinipellin B-izolaţi din diferite suşe de fungi Crinipellis stipitaria (Agaricales) prezintă configuraţia amintită, diferind prin radicalul de la poziţia 10, care este fie H fie $OCOCH_3$. Fiecare din aceste substanţe, cu un conţinut mare de oxigen, conţine opt centri stereogenici, din care trei constau în atomi de carbon chirali, cuaternari, învecinaţi, (C-1,C-8,C-11). Noua metodă de sinteză a compusului crinipellin B are loc prin intermediul unei etape în care rolurile cheie sunt deţinute de două noi metode de formare a unui ciclu cu cinci atomi de carbon. Deoarece în cadrul acestei sinteze conversia ciclopentanonelor prezintă o serie de dificultăţi, s-a dezvoltat o nouă secvenţă de ciclizare a ciclopentanonei. In prima parte a sintezei are loc conversia unei enone în tetrachinan funcţionalizat (cetoenonă).In această etapă în afară de formarea ciclopentanonei se produce şi conversia oxidativă a funcţiei silileter în gruparea carbonil corespunzătoare. In a doua parte a sintezei epoxidul, obţinut din cetoenonă, prin tratare cu $(Me_3Si)_2$ şi iodură de dimetil (metilen) amoniu, formează o amino cetonă, din care se obţine o enonă. Astfel se formează, stereoselectiv, configuraţia structurală de carbon, completă, a compusului crinipellin B. Spectrul obţinut prin rezonanţă magnetică nucleară de proton, în cazul compusului obţinut, a afost identic cu cel al compusului natural, crinipellin B. Deci în cadrul sintezei de crinipellin B, au loc 22 etape de conversie a-2 metil-2-ciclopenten-1-onei, iar cele două noi metode de ciclizare, dezvoltate, joacă un rol important în formarea configuraţiei structurale tetrachinanice.

Piers,E. şi Renaud,J., J. Org. Chem.58, 1993, nr.1, p. 11

M.M.

Influenţa diferitelor metode de fabricaţie asupra proprietăţilor fizice ale comprimatelor. Calitatea comprimatelor fabricate utilizând date tehnice diferite de granulare, malaxor planetar şi malaxor cu amestecare intensivă, precum şi două metode diferite de uscare: uscarea în strat fluidizat şi uscarea pe tavă, s-a comparat utilizând un design experimental statistic. S-a constatat că produse echivalente, obţinute chiar prin metode de producţie diferite, pot fi admise în cazul în care se utilizează aparatura corespunzătoare şi operaţiuni validate, de exemplu: măsurarea consumului de pulbere în timpul granulării umede; detectarea punctului de uscare în strat fluidizat prin diferenţa dintre temperatura produsului fluidizat şi temperatura granulatorului umed; controlul pierderii în greutate în timpul uscării pe tavă. De asemenea, în privinţa substanţelor auxiliare s-a ajuns la concluzia că specificaţia privind felul şi cantitatea de lianţi şi lubrifianţi este importantă pentru calitatea comprimatelor fabricate. In cadrul unui test suplimentar s-a comparat influenţa asupra parametrilor de calitate ai granulatelor şi comprimatelor, a diferiţilor lianţi, în concentraţii variate, în soluţii apoase şi dacă este posibil în soluţii alcoolo-apoase. Dintre lianţi hidroxipropilceluloza s-a dovedit a fi un liant universal cu bune proprietăţi mecanice şi biofarmaceutice; în timp ce polivinilpirolidina creşte, în cea mai mare măsură, rezistenţa mecanică.

Von K.Held,U.Kopp. I.Kilchman-Bohli şi H. Sucker., Pharm.Ind.55, 1993, nr.2,p. 171

M.M.

DIVERSE

Epoxidarea poliolefinelor cu peroxiacid generat in situ. Epoxidarea unui nou tip de copolimer pe bază de poliolefine, poli(etilenă - 1,9 - decadienă) (PED) se realizează cu acid performic produs in situ din acid formic şi apă oxigenată 35%. Reacţia se realizează la temperatura camerei sau la 50°C cu transformarea grupei vinilice din lanţul polimeric şi cu selectivitate ridicată pentru epoxid.

In prezenţa diferiţilor acizi carboxilici, PED se epoxidează cu apă oxigenată 35%. Epoxidarea nu are loc fără acid carboxilic. Acidul formic prezintă activitate mare chiar şi la temperatura camerei. Grupa

vinil din PED se transformă direct în oxiran cu peroxiacid generat in situ, când temperatura de reacţie este mai mică de 60°C. PED epoxidat obţinut se transformă în film în vederea determinării conţinutului de grupe vinil şi epoxidice cu ajutorul spectrului FT-IR. Reactivitatea la epoxidare a PED depinde de cantitatea de acid formic şi apă oxigenată. Rezultate mai bune se obţin când se utilizează un conţinut molar echivalent sau mai mare de acid formic faţă de apa oxigenată.

Viteza de reacţie este mai mare la 50°C. La temperaturi ridicate, randamentul în epoxid descreşte treptat. Descompunerea promotată de acid a epoxidului apare după trei zile, când se lucrează la 50°C şi după cinci zile, când reacţia are loc la temperatura camerei. S-a studiat dependenţa de masă moleculară a PED a epoxidării. S-a constatat că pentru mase moleculare medii ale PED de 4700, 9300 şi 33 000 randamentul în epoxid nu prezintă diferenţe semnificative. S-a studiat de asemenea şi relaţia dintre reactivitate şi solvent.

KURUSU, Y., .a., Bull. Chem. Soc .Jpn. 66, nr.2, 1993, p. 673

D.B.

Noi îngrăşăminte micronutritive cu descărcare lentă. Compuşi cu zinc. S-a propus un nou concept pentru compuşii micronutritivi cu descărcare lentă, bazat pe o reţea de polifosfat cu lanţ scurt. Este prezentată evoluţia îngrăşămintelor cu zinc şi primul din fiecare compus. Studiile cinetice au arătat că fosfaţii de zinc polimerizează linear în mai multe etape. In general, polifosfaţii sunt extrem de solubili în apă şi higroscopici mai mult, cei cu solubilitate mai mică conţin Zn^{2+} nedisponibil în concentraţie mare.

Iniţial, nu a fost posibilă obţinerea polifosfatului de Zn cu solubilitate mică în apă şi cu disponibilităţi nutritive mari. Solubilitatea şi higroscopia se atribuie grupelor acide libere de pe lanţul polifosfatic; într-adevăr, neutralizarea acestor grupe determină aceste caracteristici nedorite.

Ingrăşămintele formulate au o lungime medie a lanţului de 2,35 şi conţin mai multe faze cristaline, având o solubilitate în apă scăzută şi sunt aproape complet solubile în HCl diluat, citrat, dietilentriaminopentaacetate, etc. Experimentele au indicat că polifosfatul de zinc este sau echivalent sau mai bun decât $ZnSO_4$

RAY, S.K., VARADACHARI, C. GHOSH, K., Ind. Eng. Che. Res. 32, nr. 6, 1993, p. 1218

D.B.

Indepărtarea metalelor grele toxice din apele reziduale prin extracţie cu solvent în prezenţa fibrelor de lumen. Acest studiu este legat de aplicarea tehnicilor pe bază de interfaţă, imobilizată la extracţia cu solvent pe baza complexării chimice reversibile a metalelor grele, toxice, din apele industriale reziduale, utilizându-se module din fibre cu lumen hidrofobe microporoase. Metalele grele toxice studiate sunt cuprul şi cromul (VI). Fiecare metal se îndepărtează individual prin experimente separate din apele reziduale sintetice cu extractanţi organici care circulă în contracurent pe partea învelişului faţă de fluxul de apă reziduală din interorul fibrei.

Agentul de extracţie folosit pentru cupru este LIX 84 în concentraţie de 5-20% (vol.) diluat cu n-heptan, iar pentru extracţia cromului se utilizează TOA (tri-n-octilamină) în concentaţie de 30% (vol.) diluată cu xilen.

S-a elaborat un model matematic care prevede gradul de extracţie al cuprului din apele reziduale sintetice cu ajutorul modulelor din fibre cu lumen.

S-a ,determinat constanta de echilibru pentru cupru din rezultatele experimentale şi s-a găsit că este 1,7.

$$Cu^{2+}(aq) + 2RH(org.) \rightleftarrows R_2Cu(org.) + 2H^+(aq)$$

unde RH este agentul de complexare.

LIX 84 este anti-2-hidroxi-5-nonilacetofenon-oximă.

Cr^{6+} prezent ca $HCrO_4^-$ în soluţii apoase($pH = 2,5$) se poate extrage cu ajutorul aminelor cu lanţ alchilic lung, prin formarea de ioni pereche.

$$HCrO_4^-(aq) + H^+(aq) + n\,R_3N(org.) \rightleftarrows \text{complex (org.)}$$

Modelul este în acord cu rezultatele obţinute la extracţia cuprului cu ajutorul modulelor din fibre cu lumen, dacă valoarea constantei de viteză a reacţiei chimice de la interfaţă este de aproximativ $9,0 \times 10^{-6}$ cm/s.

YUN, C.H., ş.a., Ind. Eng. Chem. Res. 32, nr.6, 1993, p. 1186

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

MARCA DE PRESTIGIU IN CHIMIA ROMÂNEASCA

25 DE ANI DE EXISTENŢĂ

OLTCHIM S.A. Rm.Vâlcea PRODUCE SI LIVREAZA :

- **produse clorosodice** (sodă caustică leşie şi solidă, clor, acid clorhidric, hipoclorit de sodiu);
- **produse organice de sinteză** (octanol, normal butanol, izobutanol, acid 2-etilhexanoic, propilenoxid, propilenglicol);
- **produse macromoleculare** (PVC-s, copolimeri, policarbonaţi, polieteri, chituri tiocolice);
- **derivaţi cloruraţi** (percloretilenă , tetraclorură de carbon, metilcloroform, clorură de etil);
- **amine şi intermediari** (diizobutilamină, ciclohexilamină, etilendiamină, dietilentriamină, trietilentetramină, poliamine, cloroformiaţi , etilenclorhidrină);
- **pesticide** (HCH lindan, diizocab, mecloran, formulări de erbicide, fungicide, insecticide);

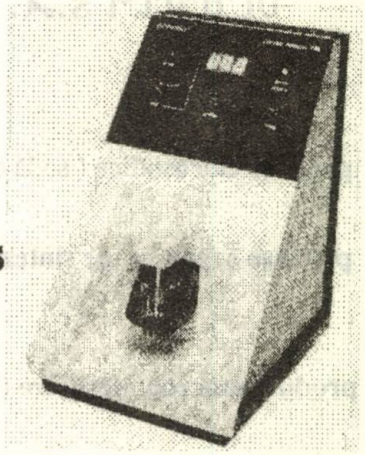
OLTCHIM S.A. este cunoscută şi apreciată prin produsele sale, la majoritatea fiind unic producător în ţară. Produsele fabricate sunt de înaltă calitate, competitivitatea lor fiind recunoscută pe piaţa internă şi externă.

OLTCHIM S.A. Rm.Vâlcea stă la dispoziţia dvs. pentru relaţii şi oferte.
Telefon 094/716101 - 716105
Telex 48271
Fax 094/715030

METTLER TOLEDO

vã oferã:

- pH - metre de laborator si portabile (pH, O_2 dizolvat si conductivitate electricã)
- electrozi de laborator si industriali
- analizor de cloruri
- spectrofotometre UV - VIS
- flamfotometre
- colorimetre
- densitometre

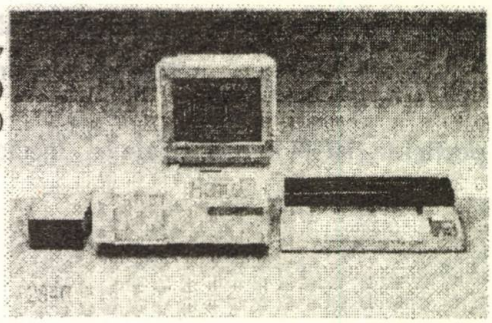


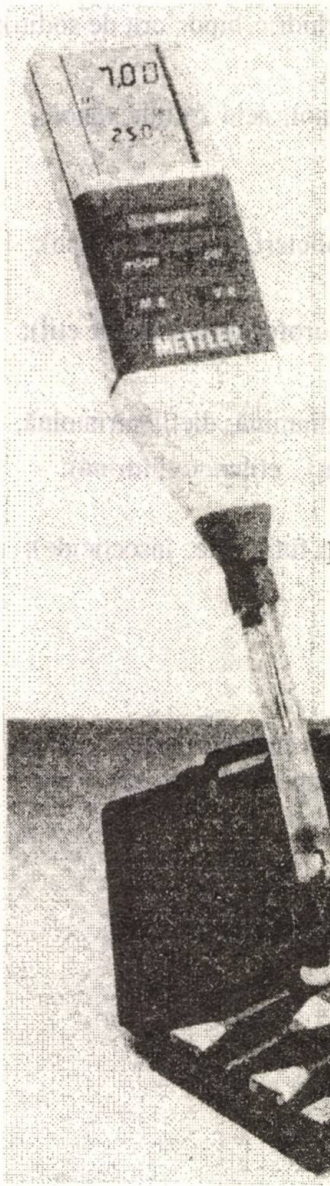
prin:

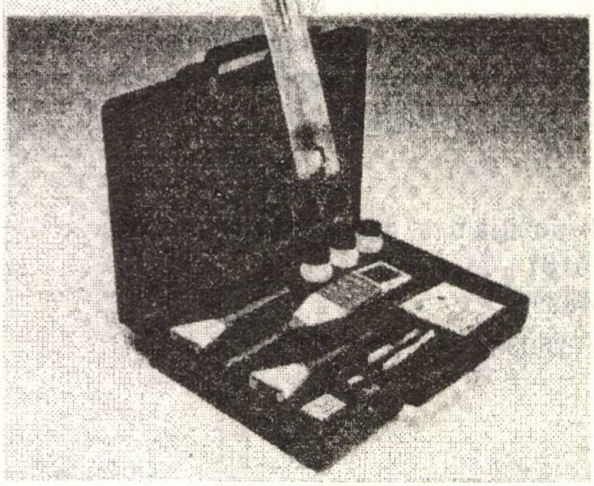
O.F. Systems srl

Str. Al. Serbãnescu
(fostã Bujorului)
Nr. 25, Bl. 7N, Et. 2
Sector 1, POB 52-5
BUCURESTI
ROMÂNIA

Tel: 40-1- 312 07 17
40-1- 312 70 69
40-1- 312 70 70
Fax: 40-1- 312 08 31







PRECIZIE ELVEȚIANĂ

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

· SINTOFARM S.A. ·

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

PECO S.A.

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" S.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

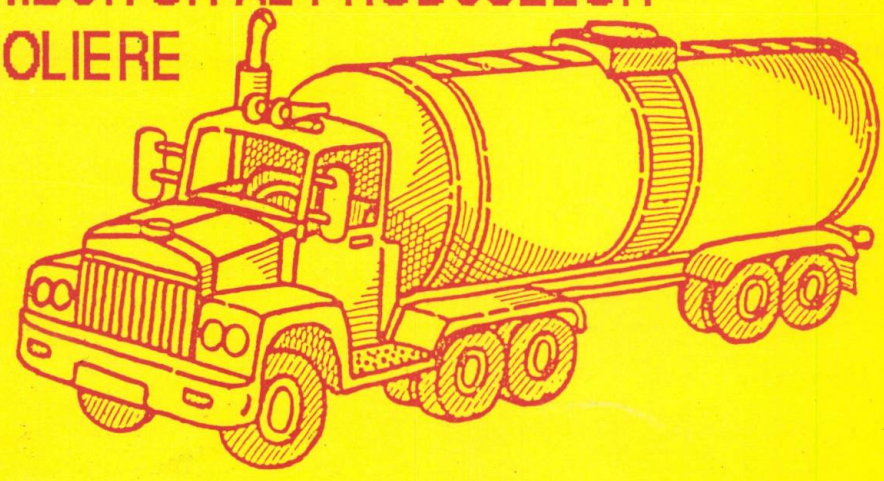
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

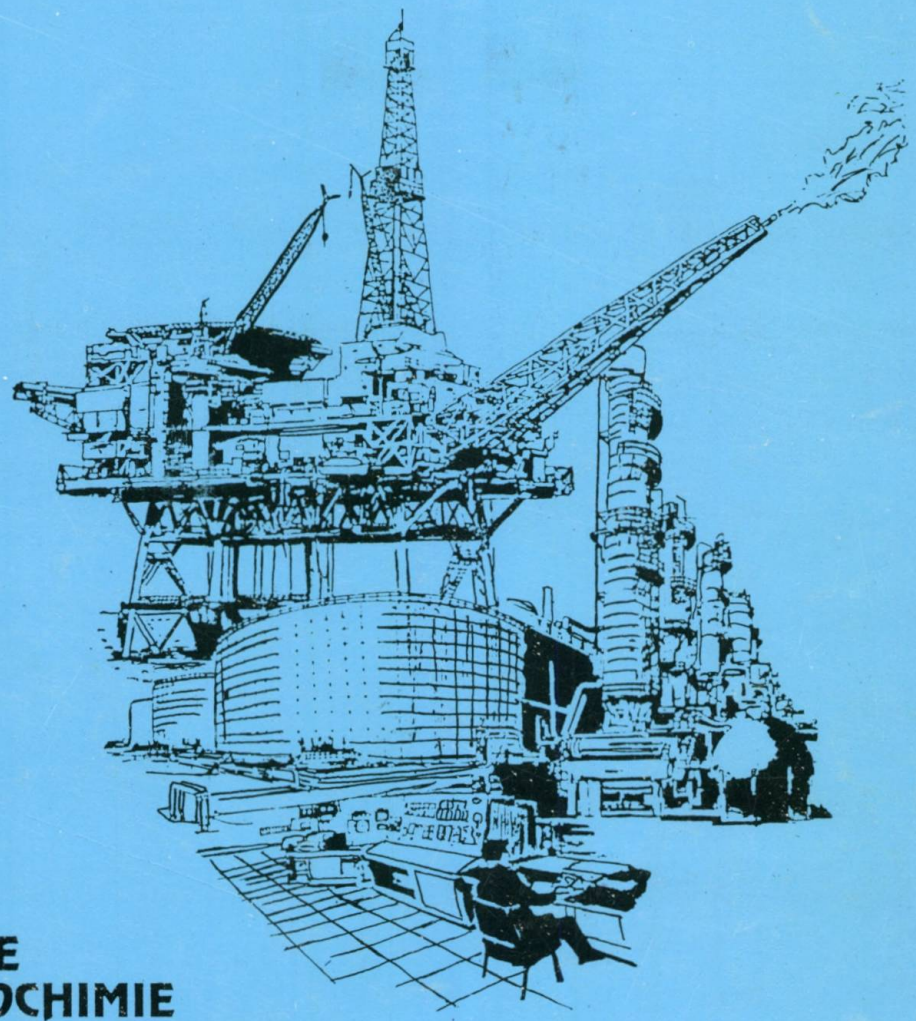
DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



E 1446

CHIMINFORM DATA

octombrie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(10) - 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

10 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA ÎN ANUL 1949

SOCIETATEA COMERCIALĂ

AZOMUREŞ® S.A.

TÂRGU - MUREŞ
produce şi livrează:

- ☞ **INGRĂŞĂMINTE CHIMICE CU AZOT FOSFOR ŞI POTASIU**
- ☞ **MELAMINĂ**
- ☞ **MATERIALE FOTOSENSIBILE**
- ☞ **DIVERSE : ARGON ,AZOT ,OXIGEN**

ADRESA :

4300 TÂRGU MUREŞ -judeţul MUREŞ
str. Gheorghe Doja, nr. 300
tel. : 0954 / 30714; 36444
fax : 0954 / 21107
telex : 65246

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883 INFORMÁCIÓS

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

Octombrie 1993
vol. 44, pag. 863-936
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(10) 863-936(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

10

D.VÂLCU 867-870 Hidrodeparafinarea uleiurilor parafinoase de hidrocracare

R. VÂLCU şi V.MELTZER 871-874 Caracterizarea calorimetrică a polimorfismului unor medicamente cu acţiune hipnotică

C.CIUGUREANU şi V.ŞUNEL 875-882 Noi derivaţi ai acidului N-nitrobenzoil asparagic cu potenţială acţiune farmacodinamică

I.BOC şi I.BACALOGLU 883-887 Coloranţi di şi tetrachisazoici sulfonamidici derivaţi ai acizilor amino-naftol-sulfonici

M.APOSTOLESCU, S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR şi N.APOSTOLESCU 888-893 Cercetări privind posibilităţi de valorificare a catalizatorului uzat pe bază de cupru şi crom

I.GALASIU şi R.GALASIU 894-897 Electroceramică pe bază de SnO_2. Variaţia proprietăţilor electrice şi mecanice cu modul de preparare

R.VLĂDEA, E. AMANATIDOU şi M.ŞTEFĂNUŢ 898-906 Permeaţia ionilor CO^{2+} prin membrane lichide

Ş. UNGUREANU, C. HAGIU, S.CURTEANU, V.NAGACEVSCHI şi R.DIACONESCU 907-913 Modelarea matematică a procesului de sinteză a acidului clorhidric. I. Elaborarea modelului

G.CHIRIAC, M.NIŢĂ, C.PANDELE şi E.VOICU 914-919 Analiza gaz-cromatografică a metil, dimetil şi trimetil fenolilor

M.SIDORENCU 920-926 Rezultatele testului de difuziune a hidrogenului atomic în probe piritizate şi nepiritizate de oţel carbon G 52/28 expuse în mediu de H_2S

Biotehnologie 927 • Conjunctură economică 933 •
Informaţii tehnico-ştiinţifice 932 • Recenzii 893, 919

CONTENTS

D.VÂLCU
Hydrocracking Paraffinous Hydrodewaxing 867

R. VÂLCU , V.MELTZER
Calorimetric Characterization of Some Hypnotic Drugs Polymorphism 871

C.CIUGUREANU , V.ŞUNEL
New Derivatives of the N- Nitrobenzoyl Aspargic Acid Having a Potential Pharmacodynamic Activity 875

I.BOC şi I.BACALOGLU
Di- and Tetrakisazoic Sulphonamidic Derivatives of the Amino-Naphthol-Sulphonic Acids 883

M.APOSTOLESCU şi S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR , N.APOSTOLESCU
Research on the Possibility of Turning to High Value the Copper- and Chromium Based Spend Catalyst 888

I.GALASIU , R.GALASIU
SnO_2 - Based Electroceramics. Electrical and Mechanical Properties Variation with the Preparation Procedure 894

R.VLĂDEA, E. AMANATIDOU , M.ŞTEFĂNUŢ
CO^{2+} Ions Permeation Through Liquid Membranes 898

Ş. UNGUREANU, C. HAGIU, S.CURTEANU, V.NAGACEVSCHI , R.DIACONESCU
Hydrochloric Acid Synthesis Process Mathematical Modelling.I. Model Drawing Up. 907

G.CHIRIAC, M.NIŢĂ, C.PANDELE , E.VOICU
Methyl-, Dimethyl- and Trimethyl Phenols . Gas Chromatograph Analysis. 914

M.SIDORENCU
Atomic Hydrogen Diffusion Testing in Piritized and non-Pyritized G 52/28 Carbon Steel Samples in H_2S Media 920

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

D.VÂLCU
Hydrodéparaffinage des huiles paraffineuses de hydrocraquage 603

R. VÂLCU , V.MELTZER
Caractérisation calorimétrique du polymorphisme de quelques médicaments à action hypnotique 607

C.CIUGUREANU , V.ŞUNEL
Nouveaux dérivés de l'acide N-nitrobenzoïl asparagique à potentielle action pharmaceutique 613

I.BOC şi I.BACALOGLU
Colorants di et tetracisazoïques sulfamidiques, dérivés des acides amino-naphtol-sulfoniques 618

M.APOSTOLESCU şi S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR , N.APOSTOLESCU
Recherches concernat les posibilités de valorisation du catalyseur usé à base de cuivre et chrome 623

629

I.GALASIU , R.GALASIU
Electrocéramique à base de SnO_2. Variation des propriétés électriques et mécaniques avec le moyen de préparation 639

R.VLĂDEA, E. AMANATIDOU , M.ŞTEFĂNUŢ
Perméation des ions CO^{2+} par membranes liquides 643

Ş. UNGUREANU, C. HAGIU, S.CURTEANU, V.NAGACEVSCHI , R.DIACONESCU
Modelage mathématiques du processus de synthèse de l'acide clorhydrique. I. Elaboration du modèle 648

G.CHIRIAC, M.NIŢĂ, C.PANDELE , E.VOICU
Analyse gaz-chromatographique des méthyle,diméthyle et triméthyle phénols 653

M.SIDORENCU
Résultats du test de diffusion de l'hydrogène atomique en essais pyritisés et nonpyritisés d'acier carbon G 52/28, exposés en milieux de H_2S 657

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România 664

INHALT

D.VÂLCU
Hydrodeparaffinierung der bei der Hydrokrackung angewandten Paraffinöle 668

R. VÂLCU , V.MELTZER
Kalorimetrische Charakterisierung des Polymorphismus einiger Arzneimittel mit hypnotischer Wirkung 676

C.CIUGUREANU , V.ŞUNEL
Neue Derivate der N-Nitrobenzoylasparagischen Säure mit potentieller farmakodynamischer Wirkung 867

I.BOC , I.BACALOGLU
Di- und tetraazoische, sulfonamidische Farbstoffe , Derivate der amino-naphtol-sulfonischen Säuren 871

M.APOSTOLESCU şi S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR , N.APOSTOLESCU
Forschungen betreffend die Möglichkeiten der Verwertung des abgenutzten Katalysatoren auf Grund von Kupfer und Chrom 875

I.GALASIU , R.GALASIU
Elektrokeramik auf Grund von SnO_2. Schwankung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften auf Grund der Verarbeitungsmethode 883

R.VLĂDEA, E. AMANATIDOU , M.ŞTEFĂNUŢ
Permeation der CO^{2+}- Ionen durch flüssige Membranen 888

Ş. UNGUREANU, C. HAGIU, S.CURTEANU, V.NAGACEVSCHI , R.DIACONESCU
Mathematische Modellierung des Synteseprozesses des Chlorwasserstoffs. I. Ausarbeitung des Modells 894

G.CHIRIAC, M.NIŢĂ, C.PANDELE , E.VOICU
Analyse betreffend die Metyl-Dimetyl-und Trimetylphenole anhand der Gaschromatographie 898

907

914

M.SIDORENCU
Ergebnisse des Diffusionstestes des atomischen Wasserstoffs in pyritisierten und unpyritisierten Proben von Kohlenstoffstahl G 52/28 welche einem H_2S - Medium ausgesetzt werden 920

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Д.ВЫЛКУ
Гидродепарафинизация парафинистых масел гидрокрекинга 867

Р.ВЫЛКУ,В.МЕЛЦЕР
Калориметрическое представление полиморфизма некоторых лекарств с гипнотическим действием 871

К.ЧЮГУРЯНУ,В.ШУНЕЛ
Новые производные Н-нитробензоил аспаргиновой кислоты с потенциальным фармакодинамическим действием 875

И.БОК,И.БАКАЛОГЛУ
Ди- и тетракисазокрасители производные амино-нафтол-сульфоновых кислот 883

М.АПОСТОЛЕСКУ,С.ИВЭШКАН,Ф,БАНДРАБУР,Н.АПОСТОЛЕСКУ
Исследование возможностей освоения отработанного катализатора на основе меди и хрома 888

И.ГАЛАСИУ,Р.ГАЛАСИУ
Электрокерамика на основе SnO_2.Вариация электрических и механических свойств со способом приготовления 894

Р.ВЛЫДЯ,Е.АМАНАТИДОУ,М.ШТЕФЭНУЦ
Проницаемость ионов CO^{2+} через жидкие мембраны 898

Ш.УНГУРЯНУ,К.ХАДЖИУ,С.КУРТЯНУ,В.НАГАЧЕВСКИ,Р.ДИАКОНЕСКУ
Математическое моделирование процесса синтеза соляной кислоты. I.Разработка образца 907

Г.КИРИАК,М.НИЦЭ, К.ПАНДЕЛЕ,Е.ВОЙКУ
Газовый хроматографический анализ метил,диметил и триметил фенолов 914

М.СИДОРЕНКУ
Результаты испытания диффузии атомарного водорода в пиритных и непиритных образцах углеродистой стали G52/28,незащищенные в среде H_2S 920

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

DAN VÂLCU

Hidrodeparafinarea uleiurilor parafinoase de hidrocracare

C.Z.: 665. 59

A paraffinous oil cut from the hydrocraking was catalitically hydrodeparaffined in a pilot plant. The freezing temperatures obtained were 60-70oC lower and the viscosity index reduced. It was found out that the freezing temperature decreases linearily with the naphthenes content, while the viscosity index decreases linearily with the cyclization and saturation degrees of the cycle - bond carbon.

Scopul hidrodeparafinării catalitice este de a coborî temperatura de congelare a unor fracţiuni de carburant Diesel, combustibil de focar sau uleiuri, cu ajutorul unor catalizatori specifici şi în prezenţă de hidrogen. Intr-o instalaţie pilot de hidrogenare cu flux continuu, cu un volum al zonei de reacţie de 100 cm^3 s-a efectuat hidrodeparafinarea unei fracţiuni de ulei parafinos hidrocracat, cu caracteristicile din tabelul 1. In reactor au fost introduşi doi catalizatori specifici procesului, cu granulaţia aleasă astfel încât să respecte condiţia:

$$dr / dp > 25$$

(unde dr este diametru reactor; d_p - diametru particulă), care să asigure desfăşurarea reacţiei în condiţii optime din punct de vedere cinetic.

S-a folosit drept materie primă o fracţiune de ulei parafinos hidrocracat, obţinut într-o instalaţie experimentală de nivel mare, pornind de la ulei rezidual sulfuros de import. Produsul obţinut din fiecare experienţă în parte a fost stripat, apoi distilat în două fracţiuni: una uşoară, conţinând de la benzină până la motorină şi alta de ulei, care a avut punctul iniţial de distilare sensibil egal cu cel al materiei prime.

Condiţiile de operare au fost: -presiunea pe reactor: 45-100 bar; temperatura pe reactor: 330-360^oC; viteza volumară: $1h^{-1}$

In tabelul 1 se prezintă randamentele şi caracteristicile fizico-structurale ale fracţiunilor de uleiuri obţinute prin hidrodeparafinarea uleiului parafinos hidrocracat, în paralel cu caracteristicile acestuia.

Interpretarea rezultatelor

Analizând datele prezentate în tabelul 1, se constată că:

-Principala modificare, urmărită şi înregistrată, este scăderea temperaturii de congelare, cu circa 60-70^oC. Scăderea punctului de congelare a fost cu atât mai mare, cu cât condiţiile de reacţie ale procesului au fost mai severe. Influenţa cea mai mare o are temperatura de reacţie. Astfel, în domeniul 345°-360^oC s-a putut realiza, în medie, o scădere a punctului de congelare a produsului cu 1^oC, pentru o creştere a temperaturii de hidrodeparafinare cu 2^oC.

-Creşterea presiunii de operare, la temperatură constantă, duce la puncte de congelare mai ridicate. Astfel, operând la 60, respectiv 100 bar: la 330^oC s-au obţinut uleiuri cu congelări de -15^oC, respectiv - 12^oC, iar la 345^oC congelările au fost -20^oC, respectiv -18^oC.

-In proces, indicele de viscozitate se reduce, datorită creşterii gradului de ciclizare, determinat de cracarea şi îndepărtarea structurilor normal-parafinice. Operând la presiuni diferite, în acelaşi condiţii de

Ing. DAN VÂLCU, ICERP - S.A., Ploieşti

Tabelul 1

RANDAMENTE ŞI CARACTERISTICI FIZICO-STRUCTURALE LA HIDRODEPARAFINAREA ULEIULUI PARAFINOS HIDROCRACAT

CONDITII DE OPERARE		t, °C	330	345	360	360	345	330	MATERIA PRIMA
		p, bar	60	60	45	100	100	100	
RANDAMENTE ULEI			93,85	92,59	87,27	90,60	93,21	94,08	—
CARACTERISTICI FIZICE	DENSITATE, d_4^{20}		0,8624	0,8634	0,8643	0,8632	0,8626	0,8622	0,8582
	INDICE DE REFRACTIE, n_D^{20}		1,4768	1,4762	1,4770	1,4775	1,4764	1,4759	1,4520 (LA 70°C)
	TEMPERATURA DE CONGELARE, °C		-15	-20	-31	-29	-18	-12	+42
	VARIATIA TEMPERATURII DE CONGELARE		57	62	73	71	60	54	—
	VISCOZITATE, ν_{40}, cSt.		33,14	32,71	32,53	33,41	33,65	34,04	25
	VISCOZITATE, ν_{100}, cSt.		5,62	5,49	5,45	5,58	5,63	5,75	5,45
	INDICE DE VISCOZITATE (I.V.)		106,7	104	102	103,8	105,2	109,6	151,2
	VARIATIA INDICELUI DE VISCOZITATE (ΔI.V.)		44,5	47,2	49,2	47,4	46	41,6	—
	MASA MOLECULARA, M		400	395	389	394	405	408	411
CARACTERISTICI STRUCTURALE	CONTINUT DE CARBON AROMATIC, % C_A		13,76	15,55	14,95	13,26	14,45	14,96	19,42
	CONTINUT DE CARBON CICLIC, % C_R		32,71	34,39	34,79	33,11	32,93	32,87	31,18
	CONTINUT DE CARBON NAFTENIC, % C_N		18,95	18,84	19,84	19,85	18,48	17,91	11,76
	CONTINUT DE CARBON PARAFINIC, % C_P		67,29	65,61	65,21	66,89	67,07	67,13	68,82
	NR. CICLURI AROMATICE, R_A		0,66	0,74	0,70	0,62	0,70	0,73	0,77
	NR. TOTAL DE CICLURI, R_T		1,88	1,97	1,96	1,87	1,92	1,94	1,80
	NR CICLURI NAFTENICE, R_N		1,22	1,23	1,26	1,25	1,22	1,21	1,03
	VARIATIA CONTINUTULUI DE CARBON NAFTENIC ΔC_N		7,19	7,08	8,08	8,09	6,72	6,15	—
	VARIATIA NR. DE CICLURI NAFTENICE, ΔR_N		0,19	0,20	0,23	0,22	0,19	0,18	—
	GRADUL DE CICLIZARE AL ULEIULUI % C_R/% C_P		0,486	0,524	0,533	0,495	0,491	0,489	0,453
	GRADUL DE SATURARE IN CICLURI, % C_N/% C_A		1,377	1,211	1,327	1,497	1,279	1,197	0,605

temperatură (330, respectiv 345°C) s-au obţinut la 100 bar indici de viscozitate mai mari faţă de valorile de la 60 bar (109,6 faţă de 106,7 - respectiv 105,2 faţă de 104).

-Datorită eliminării n-parafinelor, cât şi a creşterii raportului ciclu / catenă, densitatea, viscozitatea şi indicele de refracţie ale produselor sunt ridicate faţă de materia primă.

Analizând fracţiunile de uleiuri din punct de vedere structural (metoda n-d-M) se pot face următoarele observaţii:

-Procentul de carbon aromatic, $\%C_A$, scade la valori de 13-15% faţă de circa 19% în materia primă, pentru fracţiuni de uleiuri , care au practic aceeaşi masă moleculară, de circa 400.

-Procentul de carbon naftenic, $\% C_N$, creşte de la 11,76 la circa 19,85, la temperaturile cele mai coborâte de congelare, pentru uleiuri cu aceleaşi mase moleculare.

-Carbonul legat în cicluri creşte uşor prin hidrodeparafinare, de la 31,18 la circa 34,5, pentru temperaturile cele mai coborâte de congelare.

-Carbonul parafinic (incluzând structurile normal + izoparafinice) scade uşor prin procesul de hidrodeparafinare, iar structurile izoparafinice devin predominante.

-Numărul de cicluri aromatice pe molecula medie scade cu 0,07, scăderea mai pronunţată fiind la uleiurile cu temperatura de congelare cea mai coborâtă. In acelaşi timp, numărul de cicluri naftenice creşte de la circa 1,03 cicluri pe moleculă la 1,26, la uleiul cu temperatura de congelare minimă. Numărul total de cicluri pe molecula medie creşte cu creşterea hidrodeparafinării.

Aceste modificări structurale duc la schimbarea caracteristicilor uleiului, astfel:

-Densitatea şi indicele de refracţie cresc odată cu creşterea numărului de cicluri în moleculă, respectiv odată cu creşterea procentului de hidrocarburi naftenice.

-Congelarea scade şi în mod implicit indicele de viscozitate, odată cu creşterea procentului de hidrocarburi naftenice.

In figura 1 se prezintă variaţia temperaturii de congelare cu conţinutul de carbon naftenic ($\%C_N$) şi cu numărul de cicluri naftenice din moleculă (R_N), constatându-se că aceasta este liniară.

In figura 2 se prezintă variaţia indicelui de viscozitate cu aceiaşi doi parametri structurali ai compoziţiei naftenice, constatându-se o variaţie apropiată de cea liniară.

In figura 3 se prezintă variaţia scăderii temperaturii de congelare (Δ cong) cu creşterea conţinutului de carbon naftenic (ΔC_N), cu creşterea numărului de cicluri naftenice pe molecula medie de ulei (ΔR_N) şi cu scăderea indicelui de viscozitate (Δ IV). Se constată o variaţie liniară a scăderii temperaturii de congelare cu ceilalţi parametri structurali.

Figura 4 prezintă variaţia indicelui de viscozitate cu gradul de ciclizare al uleiului, calculat ca raportul dintre $\% C_R$ şi $\% C_P$ şi cu gradul de saturare în cicluri, calculat ca raportul dintre $\% C_N$ şi $\% C_A$. Se constată că indicele de viscozitate variază liniar cu gradul de ciclizare şi cu gradul de saturare în cicluri, pentru uleiurile hidrodeparafinate.

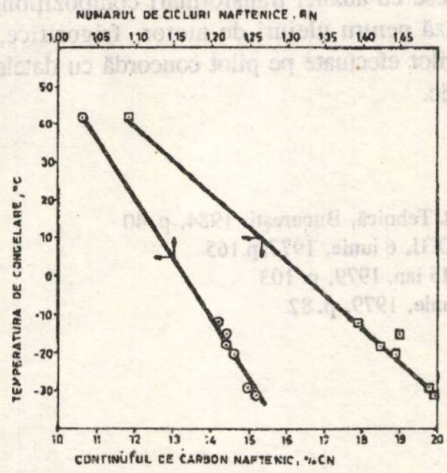


Fig. 1. Variaţia temperaturii de congelare a uleiurilor hidrodeparafinate cu conţinutul de carbon naftenic ($\% C_N$) şi cu numărul de cicluri naftenice din molecula (R_N)

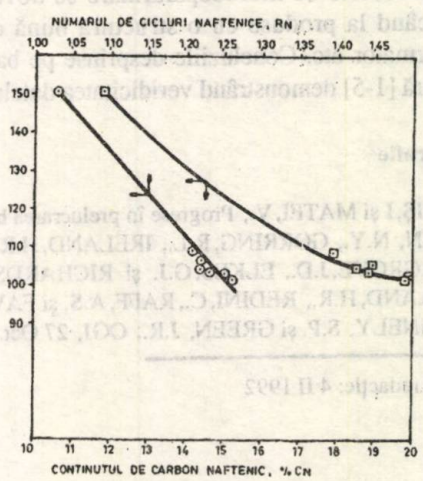


Fig. 2.Variaţia indicelui de viscozitate al uleiurilor hidrodeparafinate cu conţinutul de carbon ($\% C_N$) şi cu numărul de cicluri naftenice din molecula (R_N)

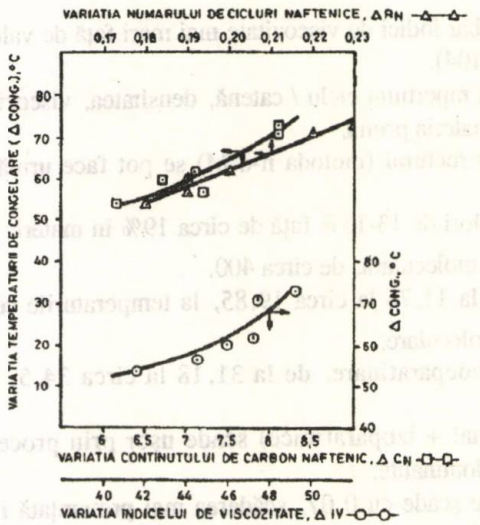


Fig. 3. Variaţia scăderii temperaturii de congelare (Δ cong.) cu creşterea conţinutului de carbon naftenic (ΔC_N), cu creşterea numărului de cicluri naftenice pe molecula medie (ΔR_N) şi cu scăderea indicelui de viscozitate (Δ IV)

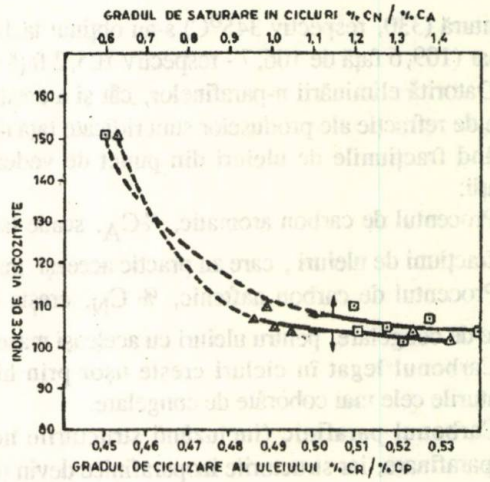


Fig. 4. Variaţia indicelui de viscozitate cu gradul de ciclizare a uleiului, ($\%C_R/\%C_P$) şi cu gradul de saturare în cicluri ($\%C_N/\%C_\Delta$)

Concluzii

Din datele prezentate în tabelul 1 şi în figurile 1-4 se desprind următoarele concluzii:

- In procesul de hidrodeparafinare au loc reacţii de hidrocracare. izomerizare hidrocarburi n-parafinice, probabil ciclizare olefine la naftene şi reacţii de saturare olefine.
- In fracţiunea de ulei cu acelaşi punct iniţial de distilare ca materie primă, din punct de vedere compoziţional creşte $\%C_N$, iar $\%C_A$ şi $\%C_P$ scad. Numărul de cicluri medii pe moleculă creşte uşor, odată cu creşterea mai substanţială a ciclurilor naftenice, datorată probabil ruperii catenelor laterale lungi din hidrocarburile ciclice.
- Temparatura de congelare a uleiurilor hidrodeparafinate scade liniar cu $\%C_N$, respectiv cu numărul de cicluri naftenice din moleculă.
- Scăderea temperaturii de congelare este o funcţie liniară de scădere a indicelui de viscozitate.
- Indicele de viscozitate a uleiurilor obţinute variază liniar cu gradul de ciclizare şi cu gradul de saturare al carbonului legat în cicluri.

Procesele de hidrodeparafinare se dovedesc a fi procese cu adânci transformări compoziţionale, conducând la produse cu o structură bună ca uleiuri de bază pentru uleiuri de motor, frigorifice, de transformator etc. Concluziile desprinse pe baza experimentărilor efectuate pe pilot concordă cu datele de literatură [1-5] demonstrând veridicitatea datelor rezultate practic.

Bibliografie

1. OPRIŞ, I şi MATEI, V., Progrese în prelucrarea hidrocarburilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, p. 40
2. CHEN, N.Y., GORRING, R.L., IRELAND, H.R. şi STEIN, T.R., OGJ, 6 iunie, 1977, p.165
3. HARGROVE, J.D., ELKES, G.J. şi RICHARDSON, A.H., OGJ, 15 ian. 1979, p. 103
4. IRELAND, H.R., REDINI, C., RAFF, A.S. şi FAVA, L., OGJ, 11 iunie, 1979, p. 82.
5. DONNELY, S.P. şi GREEN, J.R., OGJ, 27 Oct., 1980, p. 77

Intrat în redacţie: 4 II 1992

RODICA VÂLCU
VIORICA MELTZER

Caracterizarea calorimetrică a polimorfismului unor medicamente cu acţiune hipnotică

C.Z.: 536.6/615.78

The polymorfism of certain hypnotic, anticonvulsive sedative drugs, from the barbiturate derivatives series were studied by DSC calorimetry. The correlation between the chemical structure and the bioavailability of the drugs thus studied was established.

Ca urmare a preocupării pentru studierea prin calorimetrie dinamică diferenţială [1-3] a polimorfismului unor medicamente, în această lucrare au fost supuse studiului trei medicamente cu acţiune hipnotică, anticonvulsivă sedativă şi anticonvulsivantă din seria derivaţilor barbiturici.

Prin calorimetrie dinamică diferenţială s-au determinat temperaturi de topire şi tranziţie (T_t) , entalpii $\Delta^t H$ şi entropii $\Delta^t S$ de topire, cu ajutorul relaţiilor cunoscute(1):

$$\Delta^t H = \frac{K \cdot A \cdot S}{G \cdot v_H} \qquad (1)$$

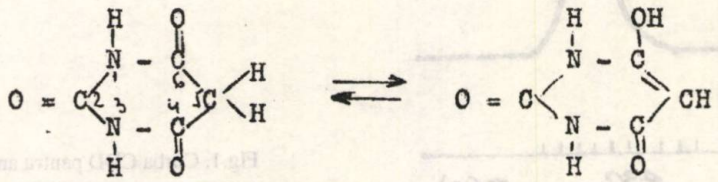
în care :

A este aria picului respectiv, mm^2;
S - sensibilitatea aparatului , mcal/s;
G - masa probei, mg;
v_H - viteza de derulare a hârtiei înregistratorului, mm/min;
K - constanta aparatului obţinută cu indiu metalic.

$$\Delta^t S = \frac{\Delta^t H}{T_t} \qquad (2)$$

S-au determinat punctele de topire şi prin metoda termomicroscopică, metodă analitică, care permite observarea schimbărilor de fază, care au loc sub acţiunea încălzirii programate a unei substanţe aşezată între lama şi lamela microscopului. Schimbările de fază, observate în timpul încălzirii programate a unui principiu activ permit sesizarea unei modificări cristaline sau topirea parţială a unei forme. Numeroase medicamente organice sublimează prin încălzire sub forma unor cristale al căror aspect constituie o caracteristică a produsului. De asemenea, aspectul caracteristic al cristalelor : sferice , prismatice, aciculare, constituie un test de identificare important.

Au fost supuse studiului trei hipnotice-sedative din clasa derivaţilor barbiturici. Nucleul de bază al derivaţilor barbiturici îl constituie acidul barbituric în care cei doi atomi de hidrogen de la atomul de carbon din poziţia 5 a nucleului sunt înlocuiţi cu radicali alchilici sau acrilici, ei prezentând tautomerie ceto-enolică:



Prof.dr.doc.ing. RODICA VÂLCU şi dr.chim. VIORICA MELTZER, Universitatea Politehnică - Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

Produsul	Denumirea	Substituenţa
I	Amobarbital (amital)	5 etil, 5 isoamil
II	Luminal (phenobarbital)	5 fenil, 5 etil
III	Ciclobarbital (fanodorm)	5 etil, 5 ciclohexenil

In tabelul 1 este prezentată structura celor trei medicamente luate în lucru.

Eficacitatea unui medicament depinde de o serie de factori printre care cei mai importanţi sunt : starea fizică a substanţei active, adjuvanţii folosiţi, forma de condiţionare aleasă(tablete,capsule, fiole) calea de administrare şi evident starea organismului bolnav. Condiţiile de calitate a unui medicament impuse de farmacopee se reduc însă în cele mai multe cazuri la stabilirea unor criterii de natură fizico-chimică caracteristice substanţelor active.

Unul din cei mai importanţi parametri este temperatura de tranziţie între polimorfi, factor care permite precizarea gradului de solubilitate şi a uşurinţei de absorbţie a substanţelor medicamentoase încorporate într-un medicament.

In sinteza medicamentelor există preocuparea preponderentă de a obţine forme metastabile, care au eficacitate curativă sporită în opoziţie cu modificaţiile polimorfe stabile obţinute în condiţiile atingerii echilibrului termodinamic.

I. Aminobarbitalul (amital)

Acest derivat al acidului barbituric are la atomul de carbon 5 substituenţi etil şi izoamil.

Cleverley şi Williams [4] au descris două forme polimorfe notate cu I şi II. Forma I are punctul de topire 154-156°C, cristale monoclinice, iar forma II are punctul de topire 160 - 162°C şi de asemenea structură monoclinică.

Prin CDD al medicamentului amobarbital comercial (substanţă activă plus adjuvanţi), s-a obţinut curba din figura 1. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 2.

Având în vedere că în general adjuvanţii [1] nu influenţează polimorfismul substanţei active se poate spune că produsul farmaceutic comercial este un amestec al celor doi polimorfi semnalaţi în literatură, cu obţinerea unei forme intermediare din punct de vedere al stabilităţii chimice şi deci probabil mai uşor absorbabil.

II. Luminalul (phenobarbitalul)

Este un sedativ barbituric, cu acţiune hipnotică sedativă şi anticonvulsivantă. Formele polimorfe ale phenobarbitalului, deşi au fost studiate prin metode diferite de foarte mulţi autori, nu s-a putut preciza cu exactitate numărul formelor existente. Astfel după Brandstätter - Kuhnert [5], fenobarbitalul prezintă 11

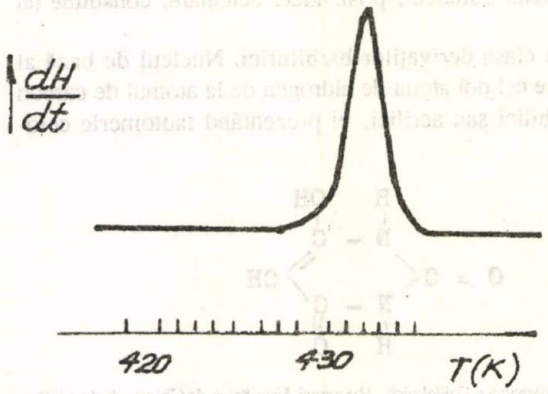


Fig.1. Curba CDD pentru amobarbital

Tabelul 2

DATELE OBŢINUTE PRIN CALORIMETRIE DINAMICĂ DIFERENŢIALĂ ŞI TERMOMICROSCOPIE PENTRU AMOBARBITAL

Produsul	t_t, °C CDD	t^t, °C termo-microscopie	t_t, °C literatură	$\Delta^t H$, cal/g	$\Delta^t S$, cal/g.grad	Observaţii Experimental	Observaţii Literatură
Amobarbital	157,85	158	154 - 156 160 - 162	14,85	0,03445	1 polimorf	2 polimorfi

modificaţii polimorfe, unele din ele întâlnite numai în cristale mixte cu alte barbiturice, iar după Mesley şi colaboratori numai 10.

In general diferitele modificaţii polimorfe ale fenobarbitalului pot fi grupate în două tipuri predominante : tipul A anhidru, monotrop şi stabil şi tipul B monotrop şi metastabil.

Fenobarbitalul comercializat este cristalizat din soluţie hidroalcoolică şi reprezintă forma polimorfă II cu punct de topire 174 - 177° C [7].

Curba de calorimetrie dinamică diferenţială pentru pastila de fenobarbital (luminal) supusă studiului este prezentată în figura 2.

Având în vedere diferenţele obţinute la probe luate din diferite locuri ale pastilei, diferenţe puse pe seama presiunii de tabletare [1] se poate observa că medicamentul este un polimorf format probabil din formele II, III şi IV cu stabilităţi chimice, care permit o absorbţie bună în organism.

III Ciclobarbitalul

Este de asemenea, un derivat barbituric care are la carbonul 5 substituenţii etil şi ciclohexenil.

In literatura de specialitate pentru acest medicament se prevăd două forme polimorfe cu punctele de topire 173°C (I) şi respectiv 161°C(II).

Curba CDD pentru acest produs este prezentată în figura 3.

Pentru acest medicament nu s-au obţinut diferenţe ale mărimilor termodinamice urmărite pentru probe luate din locuri diferite, deci se poate spune că în acest caz ca şi în cazul amobarbitalului, presiunea de tabletare a fost bine urmărită şi nu s-a depăşit valoarea, care probabil duce la trecerea de la o formă polimorfă la alta.

Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 4.

Produsul comercial este o formă mai stabilă, deci cu o absorbţie mai redusă în organism, şi deci este un impediment care poate fi depăşit printr-o sinteză corespunzătoare.

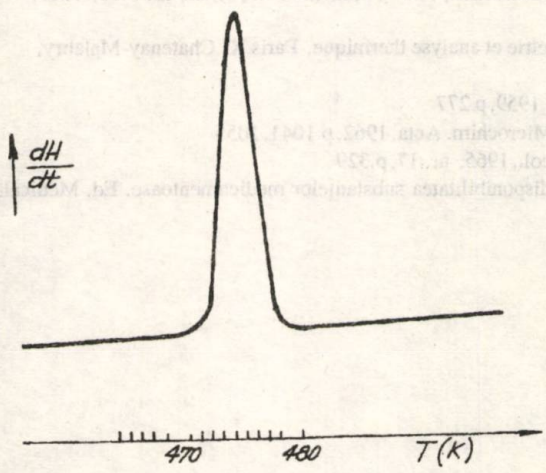


Fig.2. Curba CDD pentru fenobarbital

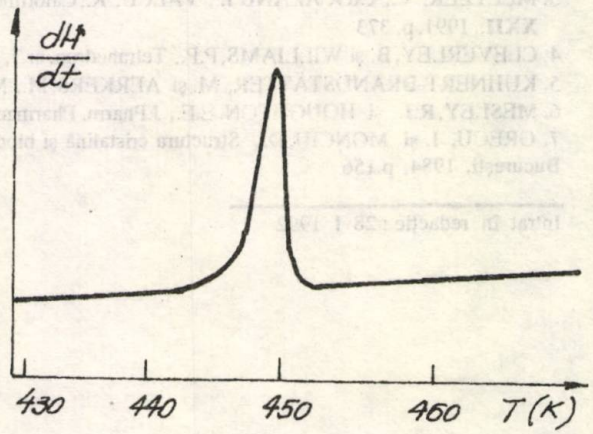


Fig.3. Curba CDD pentru ciclobarbital

Tabelul 3

REZULTATELE STUDIULUI PRIN CALORIMETRIE DINAMICĂ DIFERENȚIALĂ ȘI MICROSCOPIE PENTRU FENOBARBITAL LUMINAL

Produsul	t_t, °C CDD	t_t, °C termo-microscopie	t_t, °C literatură [7]	$\Delta^t H$, cal/g	$\Delta^t S$, cal/g.grad	Observații Experimental	Observații Literatură
			I II III IV				
Phenobarbital (luminal) pastilă	172,50*	171*	176 174 167 163	22,67*	0,0508*	1 formă	10 forme
			V VI VII VIII				
	163,85**	163**	160 157 153 141	18,86**	0,0432**		
			IX X				
			133 112				

*) probă luată de la suprafața pastilei
**) probă luată din mijlocul pastilei

Tabelul 4

REZULTATELE OBȚINUTE PENTRU CICLOBARBITAL

Produsul	t_t, °C CDD	t_t, °C termo-microscopie	t_t, °C literatură [7]	$\Delta^t H$, cal/g	$\Delta^t S$, cal/g.grad	Observații Date proprii	Observații Literatură
Ciclobarbital	173,15	173	173 161	11,04	0,0247	1 formă	2 forme

Bibliografie

1. VÂLCU, R.și DOGARU, V., Farmacia, nr.3, iulie-septembrie 1984, p.147
2. VÂLCU, R., MELTZER, V., CIOCĂZANU I. și CIMPEANU, C., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 9-10, 1989, p.771
3. MELTZER, V., CIOCĂZANU I., VÂLCU, R., Calorimétrie et analyse thermique, Paris XI Chatenay-Malabry, **XXII**, 1991, p. 373
4. CLEVERLEY, B. și WILLIAMS, P.P., Tetrahedron, nr.7, 1959, p.277
5. KUHNERT-BRANDSTÄTTER, M. și AERKERS, M., Microchim. Acta, 1962, p.1041, 1055
6. MESLEY, R.J., și HOUGHTON, E.E., J.Pharm. Pharmacol., 1965, nr. 17, p.329
7. GRECU, I. și MONCIU, D., Structura cristalină și biodisponibilitatea substanțelor medicamentoase. Ed. Medicală, București, 1984, p.156

Intrat în redacție : 28 I 1992

CONSTANTIN CIUGUREANU
VALERIU ŞUNEL

Noi derivaţi ai acidului N-nitrobenzoil asparagic cu potenţială acţiune farmacodinamică

C.Z.: 547.466.6

20 new substances were synthetized by opening the azolactone cycle of the 2-(o-nitrophenyl)-4-carboxymethyl-Δ^2-oxazolines-5 with various hydrazine derivatives. With the same hydrazine derivatives was opened the azolactone heterocycle of 2-(p-nitrophenyl), respectively 2-(o-nitrophenyl)-4-amidomethyl-Δ^2-oxazolinones-5.

The substances this paper present the synthesis of are interesting because they include in their molecule bioactive and hydrazide groups, the rest of aspartic acid, the pyridine nucleus.

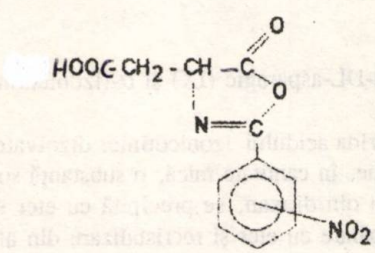
Cercetarea unui număr mare de derivaţi ai acidului asparagic şi asparaginei, ai acidului glutamic şi ai metioninei [1-4], pune în evidenţă acţiunea acestor compuşi asupra mai multor agenţi patogeni.

Acidul asparagic şi amida sa, asparagina, componente ale proteinelor naturale, joacă un rol deosebit în unele procese metabolice din organism. Ataşarea pe un asemenea suport biocompatibil a unei grupări de atomi biologic active, cum este gruparea de hidrazidă, poate duce la compuşi interesanţi sub aspectul proprietăţilor farmacodinamice. Derivaţii de hidrazidă, cum se ştie, au o intensă activitate antituberculoasă [5-8] şi, după rezultatele unor cercetări mai recente, au acţiune la nivelul sistemului nervos vegetativ [9-11].

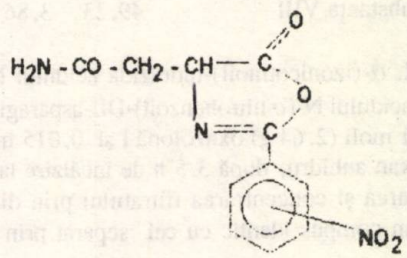
De asemenea, hidrazidele nesubstituite ale acizilor *o*-nitro şi *p*-nitrobenzoilasparagic şi asparaginei pot fi transformate în combinaţii interesante din punct de vedere al proprietăţilor farmacodinamice, cum ar fi derivaţi de acil-tiosemicarbazide, de triazol, de tiadiazol.

Partea experimentală

În sintezele prezentate în această lucrare, oxazolonele utilizate au fost numerotate astfel :



I -NO_2(p)
II -NO_2(o)



III -NO_2(p)
IV -NO_2(o)

Conf.dr.ing. CONSTANTIN CIUGUREANU şi dr.ing. VALERIU ŞUNEL, Universitatea "Al. I.Cuza" - Iaşi. Facultatea de Chimie.

V şi VI.α-hidrazida acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-asparagic(V)şi α-hidrazida acidului N-(*o*-nitrobenzoil)-DL-asparagic(VI).

În 50 ml dioxan anhidru se introduc 0,01 moli (2,64 g) oxazolonă I şi 0,015 moli (0,75 g) hidrat de hidrazină. Se încălzeşte la fierbere, pe baia de glicerină, timp de 2 h. Se formează un lichid uleios, nemiscibil cu dioxanul, care, după separare se spală cu dioxan şi apoi cu eter etilic anhidru, când se formează un precipitat cristalin, galben-portocaliu. Se recristalizează din alcool etilic. Substanţa V se topeşte la 147^{0}C. Randament 54%.

În acelaşi mod se obţine şi compusul VI, plecând de la oxazolona II. Substanţa VI este un produs cristalin, maro-deschis, cu P_t = 142^{0}C. Randament 48%.

Substanţele V şi VI sunt solubile în DMF, alcool etilic şi metilic, acetonă şi insolubili în eter, dioxan şi apă. Reacţionează cu bicarbonatul de sodiu în soluţie.

(KBr) : ν_{COOH} =1250 cm^{-1}; 1720 cm^{-1}; 3530 cm^{-1}; ν_{NO_2}=1535 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ = 1700 cm^{-1};

δ_{NH} = 1630 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_4}$(p) = 820 cm^{-1}.

$C_{11}H_{12}N_4O_6$ (296)	C%	H%	N%
Calculat	44,59	4,05	18,91
Găsit : substanţa V	44,86	4,34	19,21
substanţa VI	44,92	4,36	19,19

VII şi VIII. α-(p-nitrofenil)-hidrazida acidului N-(p-nitrobenzoil)-DL-asparagic (VII) şi α-(*p*-nitrofenil)-hidrazida acidului N-(*o*-nitrobenzoil)-DL-asparagic(VIII).

În 75 ml dioxan anhidru se introduc 0,01 moli (2,64 g) oxazolonă I şi 0,015 moli (2,29g) *p*-nitrofenilhidrazina. Se încălzeşte la fierbere timp de 3,5 h. Se formează un produs solid, care se filtrează şi se recristalizează din acetonă. Este colorat maro-roşcat, P_t=185^{0}C. Randament 67%.

În acelaşi mod, utilizând oxazolona II, se obţine compusul VIII care este o substanţă cristalizată, maro-deschis, cu P_t = 179^{0}C. Randament 65%.

Ambii compuşi sunt solubili în acetonă şi alcool etilic şi metilic, fiind insolubili în dioxan, benzen, eter şi apă. Reacţionează cu bicarbonatul de sodiu în soluţie.

(KBr): ν_{NO_2}=1350 cm^{-1}; 1540 cm^{-1}; ν_{COOH}=1730 cm^{-1}; 3525 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_4(p)}$=820 cm^{-1};

$\nu_{C=O}$=1695 cm^{-1}; δ_{NH} = 1625 cm^{-1}.

$C_{17}H_{15}N_5O_8$ (417)	C%	H%	N%
Calculat	48,92	3,59	16,78
Găsit: substanţa VII	49,20	3,88	17,01
substanţa VIII	49,23	3,86	17,05

IX şi X. α-(izonicotinoil)-hidrazida acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-asparagic (IX) şi α-(izonicotinoil)-hidrazida acidului N-(*o*-nitrobenzoil)-DL-asparagic (X).

Din 0,01 moli (2,64 g) oxazolonă I şi 0,015 moli (2,05g) hidrazida acidului izonicotinic, dizolvate în 75 ml dioxan anhidru, după 3,5 h de încălzire la fierbere, se obţine, în cantitate mică, o substanţă solidă. După filtrarea şi concentrarea filtratului prin distilarea unei părţi din dioxan, se precipită cu eter etilic anhidru, un compus identic cu cel separat prin filtrare. După spălare cu eter şi recristalizare din alcool etilic, se obţine o substanţă galben-aurie frumos cristalizată, cu P_t=168^{0}C. Randament 89%.

În acelaşi mod, utilizând oxazolona II, se obţine substanţa X, care este galben-portocaliu, cu P_t=171^{0}C. Randament 87%.

Substanţele IX şi X sunt solubile în alcool etilic, DMF, acetonă, puţin solubile în dioxan şi insolubile în apă, eter şi benzen. Reacţionează cu o soluţie de bicarbonat de sodiu.

(KBr):ν_{NO_2}=1355 cm^{-1};1535 cm^{-1};ν_{COOH}=1730 cm^{-1};3520 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$=1690 cm^{-1};$\nu_{piridil}$ =750 cm^{-1}; 1570 cm^{-1};1350 cm^{-1}; ν_{NH} =3450.

$C_{17}H_{15}N_5O_7$ (401)

	C%	H%	N%
Calculat	50,87	3,74	17,45
Găsit: substanţa IX	51,14	4,08	17,72
substanţa X	51,09	3,99	17,69

XI şi XII. α-(4-clor-2-hidroxibenzoil) -hidrazida acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-asparagic (XI) şi α-(4-clor-2-hidroxibenzoil)-hidrazida acidului N-(*o*-nitrobenzoil)-DL-asparagic (XII).

În 100 ml dioxan anhidru se introduc 0,01 moli (2,64 g) oxazolonă I şi 0,015 moli (2,80 g) hidrazidă a acidului 4-clor-2-hidroxibenzoic. Se fierbe 4 h. Apare puţin precipitat care se separă prin filtrare. Din filtrat, concentrat în prealabil prin distilarea dioxanului, se precipită cu eter etilic un produs identic cu cel rezultat la filtrare. Se purifică prin recristalizare din DMF. Produsul este frumos cristalizat, maro-deschis, cu P_t=192^{0}C. Randament 58%.

În acelaşi mod, utilizând oxazolona II, se obţine substanţa XII, maro, cristalizată, cu P_t = 188^{0}C. Randament 54%.

Substanţele XI şi XII sunt solubile în DMF, acetonă, puţin solubile în dioxan şi insolubile în alcool etilic şi metilic, eter, apă, benzen. Reacţionează cu bicarbonatul de sodiu în soluţie.

(KBr): ν_{COOH}=1730 cm^{-1}; 3525 cm^{-1};ν_{NO_2}=1350 cm^{-1};1535 cm^{-1};$\nu_{C=O}$=1705 cm^{-1};ν_{C-Cl}=690 cm^{-1}; ν_{OH}=3525 cm^{-1}; 3595 cm^{-1}

$C_{18}H_{15}Cl_1N_4O_8$ (450,5)

	C%	H%	N%
Calculat	47,94	3,32	12,43
Găsit: substanţa XI	48,23	3,59	12,71
substanţa XII	48,30	3,61	12,69

XIII şi XIV. α-(4-hidrazinocarbonil)-anilida acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-asparagic (XIII) şi α-(4-hidrazinocarbonil)-anilida acidului N-(*o*-nitrobenzoil)-DL-asparagic (XIV).

În 75 ml dioxan se dizolvă 0,01 moli (2,64 g) oxazolonă I şi 0,015 moli (2,26 g) hidrazidă a acidului *p*-aminobenzoic şi se încălzeşte la fierbere timp de 4,5 h, când apare un precipitat care după răcire este filtrat. Din filtrat precipită cu eter etilic un produs identic cu cel separat pe filtru. Se recristalizează din DMF. După uscare, produsul se spală cu eter etilic care extrage, în cantitate mică, o substanţă galben-aurie, cu P_t=192^{0}C. Substanţa rămasă la spălare este compusul XIII, maro-roşcat, cu P_t=175^{0}C. Randament 47%.

Utilizând oxazolona II, în aceleaşi condiţii, se obţine compusul XIV, galben-portocaliu, cristalizat, cu P_t=181^{0}C. Randament 45%.

Ambele substanţe sunt solubile în DMF şi acetonă, puţin solubile în dioxan şi insolubile în alcool etilic şi metilic, apă şi eter.

(KBr) :ν_{COOH}=1730 cm^{-1};3525 cm^{-1};ν_{NO_2}=1350 cm^{-1};1530 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$=1700 cm^{-1};ν_{NH} = 3460 cm^{-1}.

$C_{18}H_{17}N_5O_7$ (415)

	C%	H%	N%
Calculat	52,04	4,09	16,86
Găsit: substanţa XIII	52,30	4,38	17,15
substanţa XIV	52,35	4,41	17,10

XV şi XVI.α-hidrazida -N-(*p*-nitrobenzoil)-asparaginei (XV) şi α-hidrazida-N-(*o*-nitrobenzoil)-asparaginei (XVI).

În 50 ml dioxan anhidru se introduc 0,01 moli (2,63 g) oxazolonă III şi 0,015 moli (0,75 g) hidrat de hidrazină. Se încălzeşte la fierbere timp de 2 h. Se formează o substanţă solidă care, după filtrare şi spălare cu dioxan şi eter, se recristalizează din DMF. P_f=151^{0}C. Randament 85%.

În acelaşi mod se obţine şi compusul XVI, folosind oxazolona IV. Substanţa XVI este cristalizată, maro-deschis, cu P_f=147^{0}C. Randament 82%.

Substanţele XV şi XVI se solvă în acetonă şi DMF, sunt insolubile în eter, alcool etilic şi dioxan.

(KBr): ν_{NO_2}=1335 cm^{-1}; ν_{asNO_2}=1510 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_4(p)}$=845 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$=1675; δ_{NH}=1640 cm^{-1}.

$C_{11}H_{13}N_5O_5$ (295)	C%	H%	N%
Calculat	44,74	4,40	23,72
Găsit: substanţa XV	44,98	4,68	23,97
substanţa XVI	45,04	4,71	24,09

XVII şi XVIII. α-(*p*-nitrofenil)-hidrazida-N-(*p*-nitrobenzoil)- asparaginei(XVII) şi α-(*p*-nitrofenil)-hidrazida-N-(*o*-nitrobenzoil)-asparaginei (XVIII).

În 75 ml dioxan se dizolvă 0,01 moli (2,63 g) oxazolonă III şi 0,015 moli (2,29g) p-nitrofenilhidrazină şi se încălzeşte la fierbere timp de 4 h. Se formează un produs solid, care după filtrare se recristalizează din DMF. Produsul este maro-deschis, cu P_t = 196^{0}C. Randament 85%.

După aceeaşi procedură se obţine şi compusul XVIII, plecând de la oxazolona IV. Substanţa XVIII este cristalizată, se topeşte la 192^{0}C. Randament 85%.

Substanţele XVII şi XVIII sunt solubile în DMF şi acetonă şi insolubile în alcool etilic şi metilic, eter, dioxan şi apă.

(KBr): ν_{NO_2} = 1340 cm^{-1}; ν_{asNO_2} = 1515 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$=1680 cm^{-1}; δ_{NH}=1635

$C_{17}H_{16}N_6O_7$ (416)	C%	H%	N%
Calculat	49,03	3,84	20,19
Găsit: substanţa XVII	49,31	4,10	20,42
substanţa XVIII	49,29	4,17	20,50

XIX şi XX. α-(izonicotinoil)-hidrazida-N-(*p*-nitrobenzoil)-asparaginei (XIX) şi α-(izonicotinoil)-hidrazida -N-(*o*-nitrobenzoil-asparaginei (XX).

Se dizolvă în 100 ml dioxan 0,01 moli (2,63 g) oxazolonă III şi 0,015 moli (2,05 g) hidrazidă izonicotinică. Se fierbe 4,5 h. Se concentrează soluţia prin distilarea unei părţi din dioxan şi se precipită cu eter etilic un compus care se recristalizează din alcool etilic. Substanţa XIX este frumos cristalizată, galben-aurie cu P_f=189^{0}C.

În acelaşi mod, utilizând oxazolona IV, se obţine compusul XX care este cristalizat, maro-deschis, P_t =183^{0}C. Randament 71%.

Substanţele XIX şi XX sunt solubile în alcool etilic şi metilic, acetonă, DMF, puţin solubile în dioxan şi insolubile în benzen, apă, eter.

(KBr):$\nu_{C=O}$=1695 cm^{-1};δ_{NH}=1640 cm^{-1};ν_{NO_2}=1345 cm^{-1};$\nu_{C_6H_4(p)}$=820 $\nu_{piridil}$ =1600 cm^{-1};1660 cm^{-1};

$C_{17}H_{16}N_6O_6$ (400)	C%	H%	N%
Calculat	51,00	4,00	21,00
Găsit: substanţa XIX	51,29	4,32	21,26
substanţa XX	51,32	4,29	21,29

XXI şi XXII. α-(4-clor-2-hidroxibenzoil)-hidrazida-N-(*p*-nitrofenil) - asparaginei (XXI) şi α-(4-clor-2-hidroxibenzoil)-hidrazida-N-(*o*-nitrofenil)-asparaginei (XXII).

În 100 ml dioxan se dizolvă 0,01 moli (2,63 g) oxazolonă III şi 0,015 moli (2,79 g) hidrazidă a acidului 4-clor-2-hidroxibenzoic. Se fierbe 4 h. Se formează o substanţă solidă care, după filtrare şi spălare cu dioxan şi eter etilic se recristalizează din DMF. Compusul XXI este cristalin, cărămiziu, cu P_f=199^{0}C. Randament 72%.

Identic se obţine compusul XXII utilizând oxazolona IV. Substanţa XXII este cristalină, maro-deschis, solubilă în DMF, puţin solubilă în acetonă şi insolubilă în alcool etilic şi metilic, benzen, apă, eter, dioxan. Se topeşte la 195^{0}C. Randament 79%.

(KBr): $\nu_{C=O}$=1715 cm^{-1};δ_{NH}=1630cm^{-1};ν_{OH}=3600 cm^{-1};3530cm^{-1}; ν_{C-Cl}=695 cm^{-1};ν_{NO_2}=1535 cm^{-1}.

$C_{18}H_{16}Cl_1N_5O_7$ (449,5)	C%	H%	N%
Calculat	48,05	3,55	15,57
Găsit: substanţa XXI	48,34	3,82	15,85
substanţa XXII	48,36	3,85	15,81

XXIII şi XXIV. α-(4-hidrazinocarbonil)-anilida-N-(*p*-nitrobenzoil)-asparaginei (XXIII) şi α-(4-hidrazinocarbonil) -anilida-N-(*o*-nitrobenzoil)-asparaginei (XXIV).

În 100 ml dioxan se dizolvă 0,01 moli (2,63 g) oxazolonă III şi 0,015 moli (2,26 g) hidrazidă a acidului p-aminobenzoic. Se fierbe pe baia de glicerină timp de 4 h. Se formează un produs uleios, care se separă la fundul balonului. Din produsul uleios, spălat după separare cu dioxan, precipită cu alcool etilic o substanţă solidă, cristalizată, galbenă-portocalie, P_f=187^{0}C. Randament 45%.

În acelaşi mod, utilizând oxazolona IV, se obţine substanţa XXIV, care se topeşte la 182^{0}C. Randament 47%.

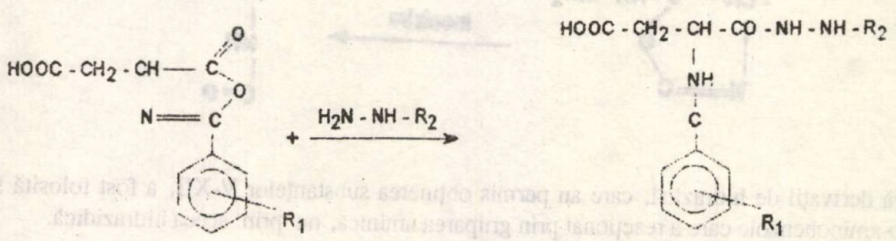
Substanţele XXIII şi XXIV sunt solubile în DMF şi puţin solubile în acetonă. Sunt insolubile în apă, eter, dioxan, alcool etilic şi metilic.

(KBr): $\nu_{C=O}$=1710cm^{-1}; δ_{NH}=1645 cm^{-1}; ν_{NO_2}=1345 cm^{-1}.

$C_{18}H_{18}N_6O_6$ (414)	C%	H%	N%
Calculat	52,17	4,34	20,28
Găsit: substanţa XXIII	52,46	4,62	20,56
substanţa XXIV	52,49	4,59	20,51

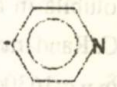
Rezultate şi discuţii

Hidrazidele acizilor *o*-nitrobenzoilasparagic şi *p*-nitrobenzoil-asparagic, precum şi cele ale asparaginelor corespunzătoare, rezultate în sintezele descrise în această lucrare, au fost obţinute prin reacţia dintre diverşi derivaţi de hidrazină şi oxazolonele corespunzătoare acestor aminoacizi. Au fost folosite, aşadar, 2-(*p*-nitrofenil) şi 2-(*o*-nitrofenil)-4-(carboximetil)-Δ^2-oxazolonele-5 [12] şi derivaţi de hidrazină, care au reacţionat după schema:

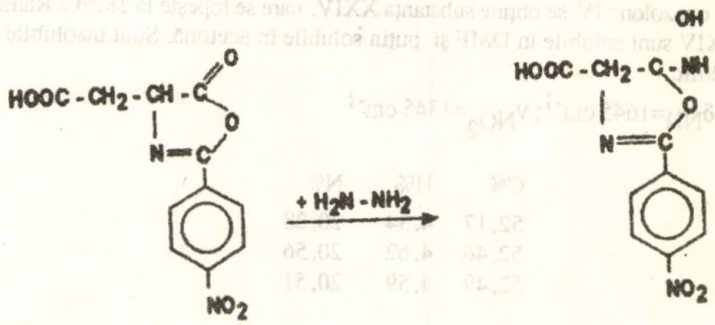


V - XII

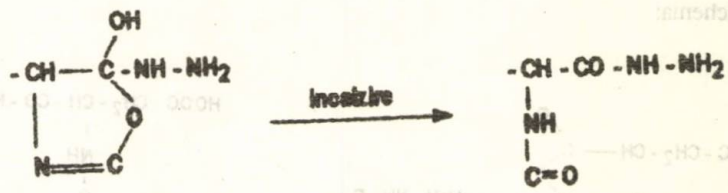
în care :

	R_1	R_2		R_1	R_2
V	$-NO_2(p)$	$-H$	IX	$-NO_2(p)$	$-CO-$
VI	$-NO_2(o)$	$-H$			
VII	$-NO_2(p)$	$-C_6H_4NO_2(p)$	X	$-NO_2(o)$	$-CO-$ 
VIII	$-NO_2(o)$	$-C_6H_4NO_2(p)$	XI	$-NO_2(p)$	$-CO-C_6H_3$ (OH(o), Cl(p))
			XII	$-NO_2(o)$	$-CO-C_6H_3$ (OH(o), Cl(p))

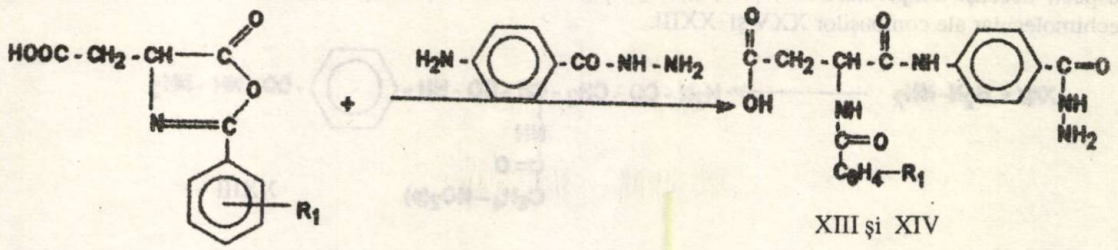
Hidratul de hidrazină reacţionează imediat, la temperatură obişnuită. De exemplu, prin reacţia hidratului de hidrazină cu 2-(*p*-nitrofenil)-4-(carboximetil)-Δ^2-oxazolinona-5, se formează imediat după amestecare un produs uleios, roşiatic, nemiscibil cu dioxanul. Toate încercările de a-l cristaliza au eşuat. S-a format, probabil, aşa cum arată Vanghelovici şi Moise [13] un produs de adiţie.



Prin încălzirea reactanţilor la fierbere în dioxan, timp de 2 h, se obţine un produs uleios care, însă, după separare şi spălare cu eter etilic, se transformă într-un precipitat frumos cristalizat. La încălzire are loc un proces de rearanjare a moleculei, cu deschiderea ciclului oxazolonic [14].



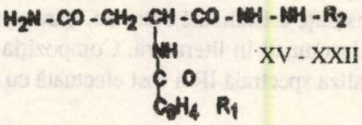
Pe lângă derivaţii de hidrazină, care au permis obţinerea substanţelor V-XII, a fost folosită şi hidrazida acidului *p*-aminobenzoic care a reacţionat prin gruparea aminică, nu prin aceea hidrazidică.



XIII şi XIV

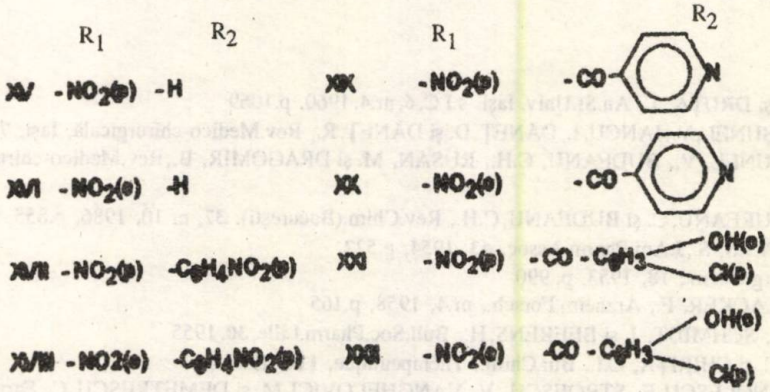
XIII R_1 = -NO_2 (*p*) ; XIV R_1 = -NO_2 (*o*)

De asemenea, a fost obţinută o serie de hidrazide folosind 2-(*p*-nitrofenil) şi 2-(*o*-nitrofenil)-4-(amidometil)-Δ^2-oxazolinonele-5 [12] şi diferiţi derivaţi de hidrazină, cu structura :

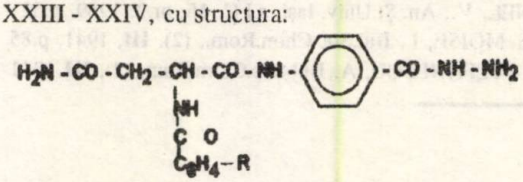


XV - XXII

în care :

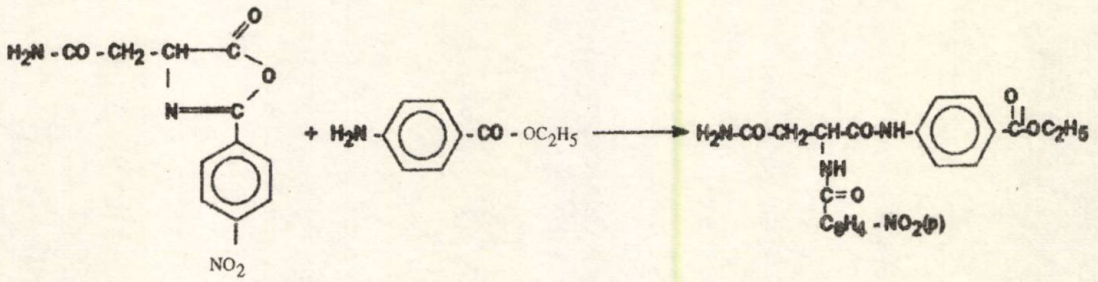


Şi în acest caz a fost folosită hidrazida acidului *p*-aminobenzoic, care a reacţionat tot prin gruparea aminică, obţinându-se compuşii XXIII - XXIV, cu structura:

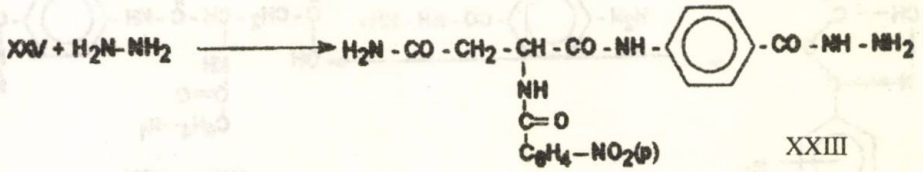


în care : XXIII R= -NO_2(*p*) ; XXIV R = -NO_2(*o*).

Structura compuşilor XXIII, XXIV şi XIII, XIV, a fost confirmată experimental, prin obţinerea compusului XXIII pe o altă cale. Se pleacă de la 2-(*p*-itrofenil)-4-(amidometil)-Δ^2-oxazolinona-5 şi de la esterul etilic al acidului *p*-aminobenzoic, obţinându-se (conform schemei), compusul XXV.



Prin tratarea compusului XXV cu hidrat de hidrazină, se obţine un compus identic cu XXIII : acelaşi aspect, aceeaşi temperatură de topire, acelaşi spectru IR, aceeaşi temperatură de topire şi a amestecului echimolecular ale compuşilor XXV şi XXIII.



XXIII

Comportarea hidrazidei acidului *p*-aminobenzoic este în concordanţă cu structura electronică a acestui compus. În reacţia cu heterociclul azlactonic, hidrazida acidului *p*-amino-benzoic execută un atac nucleofil la carbon, deci va ataca prin azotul la care se găseşte o densitate de electroni mai mare şi acesta este azotul aminic.

Reacţia dintre oxazolonele acizilor *p*-nitro şi *o*-nitrobenzoil asparagic şi ale *p*-nitro şi *o*-nitrobenzoil asparaginei cu hidrazide şi derivaţi de hidrazină, a avut loc în dioxan anhidru, la încălzire.

După purificare, s-au obţinut substanţe cristalizate colorate, care se topesc la temperaturi fixe.

Compuşii V-XXIV sunt noi, neînsemnaţi în literatură. Compoziţia şi structura lor a fost determinată prin analiză chimică şi spectrală IR.Analiza spectrală IR a fost efectuată cu un spectrofotometru UNICAM SP-200 prin tehnica pastilării cu KBr.

Bibliografie

1. BUDEANU, C.H. şi DRUŢĂ, I., An.St.Univ. Iaşi, s.I C, **6**, nr.4, 1960, p.1069
2. BUDEANU, C.H., ŞUNEL, V., IANCU, I., DĂNEŢ, D. şi DĂNEŢ, R., Rev.Medico-chirurgicală, Iaşi, **77**, 1973, p.817
3. NĂSTASĂ, V., ŞUNEL, V., BUDEANU, C.H., RUSAN, M. şi DRAGOMIR, B., Rev.Medico-chirurgicală, Iaşi, **81**, 1977, p.473
4. ŞUNEL, V., CIUGUREANU, C. şi BUDEANU, C.H., Rev.Chim.(Bucureşti), **37**, nr.10, 1986, p.855
5. SAH, P.T. şi PEOPLES, S., J.Am.Pharm.Assoc., **43**, 1954, p.522
6. FOX, H., H., J. Org.Chem., **18**, 1953, p. 990
7. LIPP, M. şi DALLACKER, F., Arzneim.Forsch., nr.4, 1958, p.165
8. LESPAGNOL, A., SCHMIDT, J. şi BEERENS, H., Bull.Soc.Pharm.Lille, **30**, 1955
9. DEMETRESCU, C. şi CHIRIŢĂ, C.I., Bul.Chim., Thérapeutique, **114**, 1967
10. TEITEL, A., MANOLESCU, E., STROESCU, V., VANGHELOVICI, M. şi DEMETRESCU, C., Farmacia, nr.2, 1962, p.99
11. POPA, A., Teză de doctorat, Bucureşti, 1961
12. BUDEANU, C.H. şi ŞUNEL, V., An. Şt.Univ. Iaşi, s.I C, **15**, nr.2, 1969, p.62
13. VANGHELOVICI, M. şi MOISE, I., Bul.Soc.Chim.Rom., (2), **III**, 1941, p.85
14. VANGHELOVICI, M. şi ŞTEFĂNESCU, A., Bul.Soc.Chim.Rom., (2), **III**, 1941-1942, p.159

Intrat în redacţie : 17 I 1991

IOAN BOC
ILSE BACALOGLU

Coloranţi di- şi tetrachisazoici sulfonamidici derivaţi ai acizilor amino-naftol-sulfonici

C.Z.: 668. 811. 1

The paper presents the synthesis of certain aminosulphfonamides of the 1-amino-8-naphthol-4, 6-disulphonic acid and 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulphonic acid, as well as their utilization for the synthesis of new acid disazo dyes and direct azoic dyes.

The acid disazo dyes have been obtained by coupling the diazonium salts with aminosulphonamides resulting in monoazoic dyes which after separation have been diazotized and coupled with derivatives of 2-naphthol.

For the synthesis of the direct dyes, the nitrosulphonamides or the monoazo dyes resulted from coupling the diazotized aminosulphonamides with 2-naphthol have been used as raw-materials for coupling with bis-diazotized o-dianisidine.

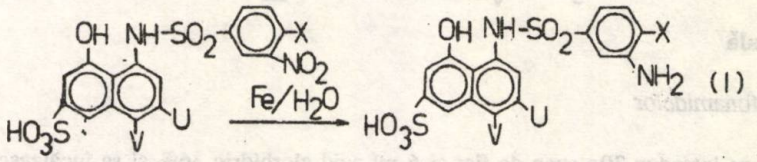
The synthesised dyes have been characterized by electronic spectre, thin layer chromatography and tinctorial trials on cotton and wool.

Brighteness of shades and satisfactory fastness of the dyeing have been reported.

Sulfonamidele acizilor 1-amino-8-naftol-4, 6-disulfonici şi 1-amino-8-naftol-3, 6-disulfonic au fost utilizate la sinteza unei game variate de coloranţi monoazoici acizi [1,2].

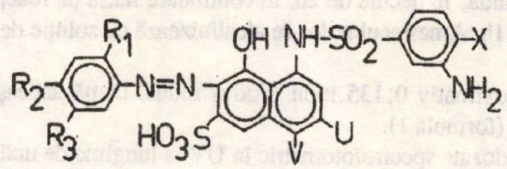
Diversificarea sortimentului de coloranţi azoici sulfonamidici a fost posibilă prin utilizarea drept componente de cuplare a amino-sulfonamidelor acizilor amino-naftol-sulfonici. Dubla funcţionalitate a intermediarilor sulfonamidici de componente de diazotare şi cuplare a permis sinteza unor coloranţi direcţi di - şi tetrachisazoici.

Intermediarii de bază amino-sulfonamidele acizilor amino-naftolsulfonici au fost sintetizaţi prin reducerea nitroderivaţilor corespunzători, cu fier în mediu apos în prezenţa electroliţilor, conform schemei generale:



(I)

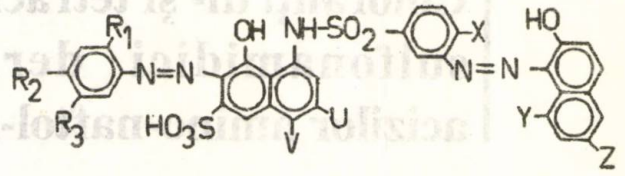
In prima etapă a procesului, prin cuplarea aminosulfonamidelor cu săruri de diazoniu se obţin coloranţi monoazoici acizi, de forma generală (II):



(II)

Coloranţii monoazoici rezultaţi, fără a mai fi izolaţi, s-au diazotat şi cuplat cu derivaţi ai 2-naftolului, obţinându-se produse disazoice de forma generală (III):

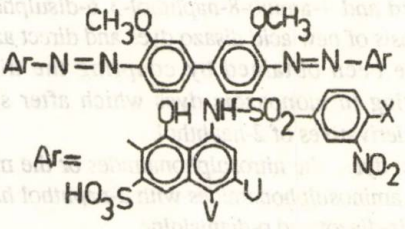
Dr. ing. IOAN BOC, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.
Dr. ing. ILSE BACALOGLU, State University of New. Jersey, S.U.A.



(III)

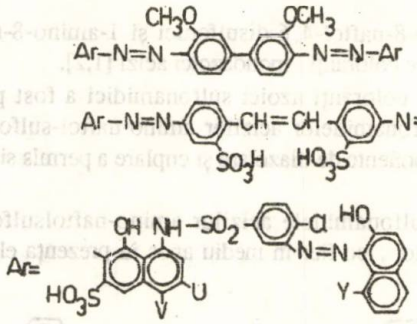
Semnificaţia substituenţilor se va detalia sub formă tabelară.

Sinteza coloranţilor direcţi disazoici s-a realizat prin cuplarea sulfonamidelor acizilor aminonaftolsulfonici, forma neredusă, cu o-dianisidină bis-diazotată, rezultând produşi de forma (IV):



(IV)

Aminosulfonamidele (I) au reprezentat materia primă şi la sinteza coloranţilor direcţi tetrachisazoici. Prin diazotarea aminosulfonamidelor, în condiţii diferenţiate de metoda generală, urmată de cuplarea cu derivaţii 2-naftolului se obţin coloranţi monoazoici, care se cuplează în etapa a doua cu o-dianisidină bis-diazotată, rezultând coloranţi direcţi tetrachisazoici, de forma generală (V).



(V)

Partea experimentală

Reducerea nitro-sulfonamidelor

In 240 ml apă se introduc 30g şpan de fier şi 6 ml acid clorhidric 36% şi se încălzesc sub agitare la temperatura de 90°C, timp de 1/2h. In masa de reacţie se adaugă în porţiuni, sub o bună agitare şi încălzită la 95°C, 0,15 moli nitrosulfonamidă, în decurs de 2h. In continuare masa de reacţie se menţine sub agitare şi încălzire la refux moderat, încă 1h. Amestecul redus se alcalinizează cu soluţie de NaOH 20% până la *p*H-9,5 şi se filtrează la cald.

Soluţia obţinută conţine aproximativ 0,135 moli produs redus. După aceeaşi reţetă generală au fost obţinute patru aminosulfonamide (formula 1).

Aminosulfonamidele au fost dozate spectrofotometric în UV la lungime de undă constantă.

Sinteza coloranţilor monoazoici

Se dizolvă 0,035 moli sulfonamidă în 50 ml soluţie de carbonat de sodiu 20% şi se răceşte la 5°C. La soluţia componentei de cuplare se adaugă în porţiuni, sub agitare şi răcire, 0,035 moli sare de diazoniu, în decurs de o oră. In timpul cuplării se asigură menţinerea unui *p*H alcalin de 9-9,5.

Sfârşitul etapei de cuplare se controlează prin urmărirea consumului sării de diazoniu şi a sulfonamidei.

Diazotarea aminelor aromatice s-a efectuat conform datelor din literatură [3]. Colorantul se precipită prin salefiere cu o soluţie de clorură de sodiu 10%, se filtrează şi se usucă.

Sinteza coloranţilor disazoici acizi

Diazotarea coloranţilor monoazoici s-a efectuat prin dizolvarea a 0,03 moli colorant monoazoic în 60 ml apă caldă, la care s-au adăugat 2 ml hidroxid de sodiu 40%. Soluţia obţinută se răceşte la $0^{o}C$ şi i se adaugă 8 ml acid clorhidric de 36% şi 15g gheaţă. Diazotarea colorantului are loc prin introducerea a 2,1g azotit de sodiu sub forma unei soluţii de 30%, în decurs de 30 min, menţinând temperatura sub $5^{o}C$. Pe parcursul diazotării se urmăreşte menţinerea unui *p*H acid.

Sinteza coloranţilor s-a efectuat prin solubilizarea a 0,03 moli componentă de cuplare în 50 ml soluţie carbonat de sodiu 20% şi răcire la $10^{o}C$, la care se adaugă soluţia sării de diazoniu a colorantului monoazoic.

Condiţiile concrete de lucru în etapa de cuplare şi randamentele obţinute sunt prezentate în tabelul 2.

Coloranţii se separă prin salifiere cu o soluţie de clorură de sodiu 10%. Caracterizarea coloranţilor a fost realizată prin determinarea spectrelor în vizibil, cromatografie în strat subţire şi aplicare pe lână.

Sinteza coloranţilor di-şi tetrachisazoici direcţi

Sinteza coloranţilor direcţi sulfonamidici s-a realizat prin utilizarea drept componente de diazotare a o-dianisidinei şi a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Diazotarea diaminelor s-a efectuat conform datelor din literatură [3].

Sinteza coloranţilor s-a realizat prin solubilizarea a 0,06 moli componentă de cuplare, nitrosulfonamidă sau colorant monoazoic, în 120 ml soluţie carbonat de sodiu de 20% şi răcire la $10^{o}C$, la care se adaugă 0,03 moli sare de tetrazoniu a diaminelor sub formă de soluţie. Condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute în etapa de cuplare sunt prezentate în tabelele 3 şi 4.

Coloranţii se separă prin salifiere cu o soluţie de NaCl 10%. Caracterizarea coloranţilor a fost realizată prin determinarea spectrelor în UV-VIS, cromatografie în strat subţire şi aplicaţii pe fibrele celulozice.

Studiul cromatografic a fost efectuat cu plăci de silicagel cu strat de 0,25 mm şi zonă de concentrare, utilizând drept eluent *n*-butanol: acid acetic: apă: etanol, în raport 60:0,5:20:10.

Rezultate şi discuţii

Sinteza coloranţilor disazoici este condiţionată de reducerea prealabilă a nitrosulfonamidelor. Procesul de reducere a nitrosulfonamidelor a decurs în condiţiile cunoscute, cu fier în mediu apos în prezenţa electroliţilor, fără să pună probleme deosebite, randamentele în aminosulfonamide fiind de 90-92%. Aminosulfonamidele au fost dozate prin metoda spectrofotometrică în UV.

Având o bună solubilitate în apă, aminosulfonamidele au fost utilizate la sinteza coloranţilor monoazoici, fără a mai fi izolate din soluţia apoasă. Prin cuplarea sărurilor de diazoniu din seria benzenică, cu aminosulfonamide s-au obţinut coloranţi monoazoici corespunzători formulei (II), care după separare au fost diazotaţi şi cuplaţi cu derivaţi ai 2-naftolului rezultând coloranţi disazoici (III). Coloranţii disazoici au fost separaţi din masa de reacţie prin salifiere. După purificarea produşilor prin reprecipitări succesive şi recristalizare din alcool, produsele au fost caracterizate spectrofotometric şi prin cromatografie în strat subţire.

Cele mai semnificative rezultate obţinute la sinteza coloranţilor disazoici sunt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Diazotarea coloranţilor monoazoici s-a realizat în condiţiile generale cunoscute [3], ţinând însă seama de solubilitatea mai redusă a acestora, comparativ cu cea a aminelor aromatice primare. Diferenţe mai semnificative au apărut în etapa de cuplare. Rezultatele obţinute în etapa finală a procesului de sinteză a coloranţilor disazoici sunt prezentate în tabelul 2.

Coloranţii au fost caracterizaţi prin spectre în vizibil, cromatografie în strat subţire şi prin aplicaţii pe fibre proteinice naturale. Coloranţii disazoici acizi prezintă bune rezistenţe pe fibrele proteinice şi o strălucire deosebită.

Diversificarea sortimentului de coloranţi azoici sulfonamidici s-a realizat prin utilizarea

Tabelul 1

SEMNIFICAŢIA SUBSTITUENŢILOR DIN STRUCTURA COLORANŢILOR DISAZOICI

Nr. crt.	R_1	R_2	R_3	V	U	X	Y	Z
1.	H	H	H	$-SO_3H$	H	H	H	H
2.	H	H	H	$-SO_3H$	H	Cl	H	H
3.	H	H	H	$-SO_3H$	H	H	H	$-SO_3H$
4.	H	H	H	$-SO_3H$	H	Cl	H	$-SO_3H$
5.	H	H	H	$-SO_3H$	H	H	$-NHCOCH_3$	H
6.	H	H	H	$-SO_3H$	H	Cl	$-NHCOCH_3$	H
7.	$-CH_3$	H	H	$-SO_3H$	H	H	H	H
8.	$-CH_3$	H	H	$-SO_3H$	H	Cl	$-NHCOCH_3$	H
9.	$-CH_3$	H	H	$-SO_3H$	H	Cl	$-NHCOCH_3$	H
10.	H	$-CH_3$	H	$-SO_3H$	H	Cl	$-NHCOCH_3$	H
11.	$-OCH_3$	H	H	$-SO_3H$	H	H	H	H
12.	$-OCH_3$	H	H	$-SO_3H$	H	H	H	$-SO_3H$
13.	$-OCH_3$	H	H	$-SO_3H$	H	H	$-NHCOCH_3$	H
14.	-OH	H	$-SO_3H$	$-SO_3H$	H	Cl	$-NHCOCH_3$	H
15.	H	H	H	H	$-SO_3H$	Cl	H	H
16.	H	H	H	H	$-SO_3H$	Cl	H	$-SO_3H$
17.	H	H	H	H	$-SO_3H$	Cl	$-NHCOCH_3$	H
18.	-OH	H	$-SO_2NH_2$	H	$-SO_3H$	Cl	H	H
19.	H	$-CH_3$	H	H	$-SO_3H$	Cl	$-NHCOCH_3$	H
20.	$-CH_3$	H	H	H	$-SO_3H$	Cl	$-NHCOCH_3$	H

Tabelul 2

CONDIŢIILE DE CUPLARE CU DERIVAŢII 2- NAFTOLULUI

Nr. crt.	Condiţii de cuplare (II)			Spectre în vizibil, nm	R_f	Culoare pe lână
	Timp, h	Temperatura, °C	Randament, %			
1.	1,5	12-15	93	480	0,31	roşu-portocaliu
2.	2	10-15	82	487	0,55	roşu-portocaliu
3.	1,7	11-14	92	495	0,31	roşu-portocaliu
4.	2	10-12	82	488	0,51	roşu-portocaliu
5.	2	11-15	78	492,6	0,28	roşu-portocaliu
6.	1,5	10	81	488	0,31	roşu-portocaliu
7.	1,5	12-14	90	495	0,32	roşu-portocaliu
8.	2	11-13	86	518	0,27	roşu
9.	2	10-15	81	500	0,51	roşu
10.	2	10-12	80	520	0,49	roşu
11.	1,5	12-14	90	500	0,3	roşu-bordo
12.	1,4	10-12	86	534,4	0,3	bordo
13.	2	12-14	84	540	0,32	bordo
14.	2	11-13	85	545	0,36	bordo
15.	2,5-3	10-15	92	493	0,54	portocaliu
16.	2,5	10-12	90	500	0,48	roşu
17.	3,5	8-10	88	479	0,24	roşu- carmin
18.	3	8-10	91	510	0,53	bordo
19.	3,5	12-15	87	515	0,52	roşu
20.	2,5	10-12	86	505	0,52	roşu

Tabelul 3

REZULTATELE OBŢINUTE LA SINTEZA COLORANŢILOR DISAZOICI DIRECŢI

Nr. crt.	Denumirea diazotantei	V	U	X	Condiţii de cuplare			Spectre în UV-VIS, max	Rf	Culoare pe bumbac
					Tempperatura, °C	Timp, h	Randament, %			
1.	o-dianisidină	-SO_3H	H	Cl	10-15	2	89	248, 317, 533	0,15	violet
2.	o-dianisidină	-H	SO_3H	Cl	5-7	3	89	252, 330, 541	0,22	violet
3.	o-dianisidină	H	SO_3H	Cl	2-5	1,5	95	244, 301, 569	0,74	violet
4.	ac.4,4'-diamino stilben-2,2'-disulfonic	-SO_3	H	Cl	18-20	2	72	333, 417, 512	0,12	roşu

Tabelul 4

REZULTATELE OBŢINUTE LA SINTEZA COLORANŢILOR TETRACHISAZOICI

Nr. crt.	Denumirea diazotantei	V	U	Y	Condiţii de cuplare			Spectre în UV - VIS, max	R_f	Culoare pe bumbac
					Temperatură, °C	Timp, h	Randament, %			
1.	o-dianisidină	-SO_3H	H	-$NHCOCH_3$	5-8	5	73	279, 321, 508	0,21	roşu-violet
2.	o-dianisidină	H	-SO_3H	H	0-5	3,5	95	220, 305, 494	0,77	violet
3.	o-dianisidină	H	-SO_3H	-$NHCOCH_3$	5-10	3	90	227, 305, 526	0,19	albas-tru violet

nitrosulfonamidelor drept componente de cuplare la sinteza coloranţilor azoici direcţi.

Prin diazotarea o-dianisidinei, în condiţiile generale cunoscute şi cuplare cu nitrosulfonamide se obţin coloranţi azoici direcţi, corespunzători formulei (IV). Cele mai semnificative rezultate obţinute la sinteza coloranţilor disazoici substantivi sunt prezentate în tabelul 3.

O categorie interesantă de coloranţi substantivi au fost obţinuţi prin utilizarea coloranţilor monoazoici, rezultaţi prin cuplarea aminosulfonamidelor diazotate cu 2-naftoli, drept materii prime la obţinerea coloranţilor tetrachisazoici, prin cuplare cu *o*-dianisidină bisdiazotată. Diazotarea aminosulfonamidelor s-a efectuat în condiţii ceva mai deosebite, faţă de metoda generală. Prin cuplarea cu derivaţii 2-naftolului s-au obţinut coloranţi monoazoici.

Fără a mai izola, produsele monoazoice au fost utilizate la sinteza coloranţilor tetrachisazoici, prin cuplare cu *o*-dianisidină bisdiazotată. Condiţiile de sinteză ale ultimei etape sunt prezentate în tabelul 4.

Coloranţii direcţi au fost purificaţi şi caracterizaţi prin spectre în UV-VIS, cromatografie în strat subţire şi aplicaţii pe bumbac.

Concluzii

1. In lucrare se prezintă sinteza unor noi coloranţi disazoici acizi şi direcţii cu grupe sulfonamidice derivaţi ai acizilor 1-amino-8 naftol-4,6-disulfonic şi 1-amino-8 naftol-3,6-disulfonic.

2.Coloranţii azoici sintetizaţi au fost caracterizaţi prin spectre electronice, cromatografie în strat subţire şi aplicaţii tinctoriale pe lână şi bumbac.

3. Vopsirile efectuate acoperă un domeniu de nuanţe de la portocaliu-roşu la violet-albastru, prezentând strălucire şi rezistenţă corespunzătoare la diverse tratamente.

Bibliografie

1. BACALOGLU, I. , BOC, .I. şi PALEA, R.., Bul.St. şi Tehn., nstitutul Politehnic "Traian Vuia"Timişoara, **34**, nr. 48 (fascicol 1-2), 1989
2. BOC, I., BACALOGLU, I. şi PALEA, R., Bul. St. şi Tehn., Institutul Politehnic "Traian Vuia"Timişoara, **36**, nr.50, 1991, p.112
3. SANIELEVICI, H. şi FLORU, L., Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971, p. 110

Intrat în redacţie: 27 II 1991

MARIA APOSTOLESCU
ŞTEFAN IVĂŞCAN
FLORIN BANDRABUR
NICOLAE APOSTOLESCU

Cercetări privind posibilităţi de valorificare a catalizatorului uzat pe bază de cupru şi crom

C.Z.: 541.128

Some possibilities for turning to good value the copper and chromium-based spent catalyst, as a pigment for glass and ceramics following mechano-physical processing and as Cu or Cr, or their respective compounds sources following chemical processing by alkaline attack (with NaOH, KNO_3 + $2Na_2CO_3$ or ammonia solution) or acid attack (with H_2SO_4, HCl, HNO_3 solutions are indicated). The solubilization degrees for Cu and Cr are different both in alkaline and acid mediums. A diagram is proposed to turn to good value the solutions got by NaOH alkaline solubilization, where $\eta_{Cr} = 98,5\%$ and $\eta_{Cu} = 75\%$.

Catalizatorii uzaţi constituie o categorie de subproduse industriale, de mare importanţă economică, dat fiind conţinutul ridicat în componenţii utili, în special metale, majoritatea deficitare şi scumpe. Introducerea în circuitul economic, a componenţilor utili, conţinuţi, constituie probleme nu întotdeauna uşor de rezolvat. Dificultatea problemelor de recuperare şi valorificare a metalelor conţinute este generată pe de o parte de numărul componentelor, iar pe de altă parte de transformările fizico-chimice pe care le suferă aceştia în procesul tehnologic în care au fost utilizaţi [1].

Catalizatorul uzat pe bază de cupru şi crom, iniţial un cromit cupric pe suport argilos, provine din tehnologia fabricării pirolidonei, etapa de hidrogenare a anhidridei maleice. Se prezintă sub formă de granule cilindrice de culoare cenuşiu-neagră cu duritatea 3-4 (scara Mohs) cu multe granule fragmentate şi cu circa 15% praf. Componenţii utili din catalizatorul uzat sunt cromul sub formă de Cr_2O_3 şi cuprul sub formă de CuO şi Cu_2O (în raport de circa 1:3). Compoziţia chimică este prezentată în tabelul 1.

Conţinutul ridicat în cupru şi crom în catalizatorul uzat impune de la sine valorificarea acestuia.

Cercetările efectuate asupra catalizatorului uzat Cu-Cr, corelate cu proprietăţile componenţilor prezenţi, oxizii de cupru şi crom, au dus la două direcţii principale de valorificare : valorificarea ca atare şi valorificarea prin prelucrări chimice.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A CATALIZATORULUI Cu-Cr

Componenţi / Catalizator	Cu_{total}, %	Crom		Pierderi calcinare, %	Suport argilos, %
		Cr, (%)	Cr_2O_3, %		
Iniţial	24,13	39,53	57,77	-	12,80
Uzat	24,05	37,80	55,24	2,80	13,10

Conf.dr.ing. MARIA APOSTOLESCU, prof.dr.ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, conf.dr.ing. FLORIN BANDRABUR şi student NICOLAE APOSTOLESCU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

Valorificarea catalizatorului uzat Cu-Cr, ca atare

Prin corelarea conţinutului în oxizi şi a proprietăţilor acestora, reiese că cea mai economică şi directă posibilitate de valorificare a catalizatorului uzat Cu-Cr este cea de pigment. În sprijinul acestei afirmaţii este şi faptul că fiecare dintre oxizii conţinuţi, Cr_2O_3, Cu_2O şi CuO, se utilizează ca pigment pentru colorarea sticlei, ceramicii şi emailurilor [2-7]. Suportul argilos(bentonita) prezent în catalizatorul uzat, nu afectează sensibil calitatea de pigment, exprimată de regulă prin puterea de colorare, întrucât, acesta are o culoare deschisă, gri-alb, şi în plus se află într-o proporţie mică (tabelul 1). Prezenţa bentonitei este în acord cu practica industrială, ca o parte din compusul cromofor din pigment, să fie înlocuit cu un material de umplutură, cu scopul ieftinirii produsului, în timp ce calitatea nu este afectată [5, 6].

În scopul utilizării catalizatorului uzat Cu-Cr ca pigment pentru sticlă, ceramică, se impun unele prelucrări mecanice şi fizice: măcinarea uscată şi umedă, sortarea, spălarea şi uscarea. Produsul finit trebuie să aibă o granulaţie medie de 10-20μm); întrucât oxizii cromofori (de cupru şi crom) colorează topiturile, în principal, în urma reacţiei cu componenţii acesteia.

Valorificarea catalizatorului uzat Cu-Cr prin prelucrare chimică

Valorificarea prin prelucrare chimică are în vedere recuperarea cuprului şi cromului, fie sub formă de compuşi, fie sub formă metalică.

În acest scop, catalizatorul a fost măcinat şi în toate determinările experimentate s-a folosit fracţia granulometrică sub 0, 1 mm, care s-a uscat la 100^0C.

Catalizatorul, astfel prelucrat, a fost supus solubilizării alcaline şi acide.

Solubilizarea alcalină s-a efectuat în trei variante:

1. Topirea alcalină cu NaOH la 800^0C, timp de 1 h, pe amestecuri cu rapoarte masice variabile, catalizator: NaOH de la 1:0,5 până la 1 : 3. După calcinare, amestecul s-a dizolvat în apă caldă, în final adăugându-se H_2SO_4, până ce faza lichidă are *p*H=2-3. Gradul de solubilizare al catalizatorului variază de la 62% la 85,6%, crescând puţin, odată cu cantitatea de hidroxid. Gradul de solubilizare al cuprului este inferior cromului, care atinge valoarea maximă de 98,5% (fig.1). Din faza lichidă, cuprul s-a determinat prin metoda electrolizei, iar cromul s-a titrat complexonometric [8-11].

2. Topirea alcalină oxidativă (cu amestec KNO_3 + $2Na_2CO_3$) la 800^0C, timp de 1 h, pe amestecuri cu rapoarte masice variabile. Gradul de solubilizare al catalizatorului este inferior faţă de cel în cazul topirii alcaline cu NaOH; valoarea maximă este de 65%. Prin mărirea timpului de calcinare, ca şi a temperaturii, nu s-au observat creşteri sensibile ale gradului de solubilizare a catalizatorului.

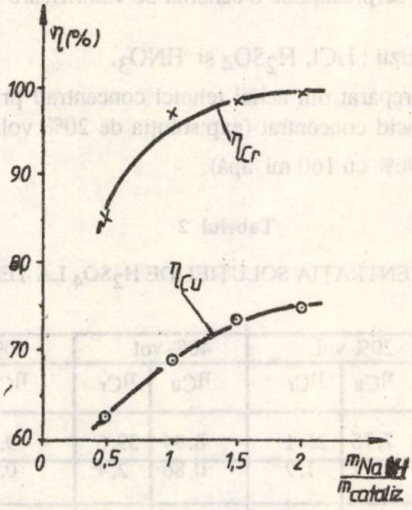


Fig.1. Variaţia gradului de solubilizare a Cu şi Cr cu raportul $m_{NaOH}/m_{catalizator}$

Reziduul nedizolvat după calcinare, în ambele variante de topire alcalină, conţine cea mai mare parte din suportul argilos, iar dintre oxizi predomină oxizii de cupru.

Faza lichidă, obţinută prin dizolvarea amestecului calcinat în apă caldă şi apoi acidulare cu H_2SO_4, conţine Cr(VI), Cu(I) şi Cu(II).

După un timp, soluţia galben-portocalie iniţial îşi schimbă culoarea trecând în verzui-albăstrui (cuprul monovalent oxidându-se pe seama cromului care trece în Cr(III)).

Soluţia, astfel obţinută, se poate valorifica atât pentru fabricarea catalizatorului, cât şi a cuprului şi cromului.

Prin corectarea concentraţiei soluţiei în ceea ce priveşte raportul Cu: Cr, se poate obţine soluţia utilizată în tehnologia fabricării catalizatorului iniţial [1].

Cuprul se poate extrage total din această soluţie, atât prin cementare cât şi prin electroliză, cromul (IIII) prezent neîmpiedicând procesul.

Soluţia reziduală de la electroliză conţine Cr(III) sub formă de sulfat şi poate fi valorificată prin mai multe moduri:

- pentru obţinerea sulfatului de crom solid [12];
- prin diluarea cu apă(se aduce concentraţia Cr(III) la 12-15 g/l) şi ajustarea *p*H-ului (la 3-4) soluţia se foloseşte ca atare în tăbăcărie; concentraţiile mici din ionii prezenţi nu influenţează negativ procesul de tăbăcire [13] ;
- pentru obţinerea pigmentului verde oxid de crom, prin precipitarea cu NaOH şi apoi calcinare la 800^0C [5] ;
- prin neutralizarea cu $Ca(OH)_2$, precipitatul uscat se poate folosi în metalurgie;
- prin oxidare, se pot obţine cromaţi solubili în apă (de Li, Na, K), sau cromaţi insolubili, respectiv pigmenţi (de Ba, Ca, Pb etc) [5, 6, 14].

Cele două variante prezentate solubilizează proporţii variabile din oxizii de cupru şi crom din catalizatorul uzat.

3. Solubilizarea amoniacală are avantajul solubilizării selective, conducând la formarea ionilor complecşi de cupru: $[Cu(NH_3)_2]^{+1}$ şi $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$. Aceasta s-a efectuat la temperatura camerei cu soluţie de amoniac de concentraţie 15 - 35%, pe amestecuri cu rapoarte masice variabile, solid: lichid de la 1:20 până la 1 : 5. Gradul de solubilizare, creşte cu cantitatea de amoniac, pentru un timp constant de atac şi atinge valoarea maximă de 68% din cuprul total conţinut. Faza amoniacală, după oxidare(prin barbotare cu aer) se poate folosi pentru recuperarea cuprului, sau în industria celulozei şi fibrelor artificiale. Reziduul îmbogăţit în crom se poate folosi ca pigment, sau se poate solubiliza alcalin pentru recuperarea cromului.

Din variantele alcaline prezentate, cea a topirii cu NaOH este mai avantajoasă, întrucât solubilizează cromul aproape total, iar cuprul circa 75%; varianta amoniacală, deşi selectivă, solubilizează maxim două treimi din cuprul conţinut.

În figura 2, pe baza celor arătate, se presupune o schemă de valorificare a catalizatorului uzat, prin atac alcalin.

Solubilizarea acidă s-a efectuat cu acizii : HCl, H_2SO_4 şi HNO_3.

Soluţiile acide pentru atac s-au preparat din acizii tehnici concentraţi prin diluare cu apă, concentraţia exprimându-se în procente volume acid concentrat (exp:soluţia de 20% vol. acid H_2SO_4, s-a obţinut prin amestecarea a 40 ml soluţie H_2SO_4 96% cu 160 ml apă).

Tabelul 2

VARIAŢIA η_{Cu} ŞI η_{Cr} CU CONCENTRAŢIA SOLUŢIEI DE H_2SO_4 LA TEMPERATURĂ OBIŞNUITĂ

Conc.sol. acide	10% vol.		20% vol.		40% vol		60% vol.		80% vol.	
η, %	η_{Cu}	η_{Cr}	η_{Cu}	η_{Cr}	η_{Cu}	η_{Cr}	η_{Cu}	η_{Cr}	η_{Cu}	η_{Cr}
Solubilizare I	5,1	10,2	7,78	26,1	8,94	39,6	9,46	40,6	10,4	42,4
Solubilizare II	0,4	1,4	0,72	1,9	0,86	2,4	0,94	3,4	1,1	3,1
Total	5,4	11,6	8,50	28	9,8	42	10,4	44	11,5	45,5

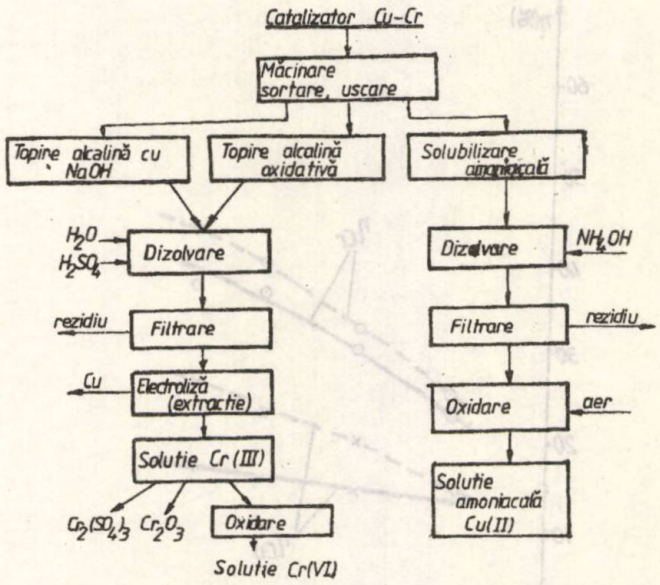


Fig.2.Schema bloc de valorificare a catalizatorului uzat Cu-Cr, prin solubilizare alcalină

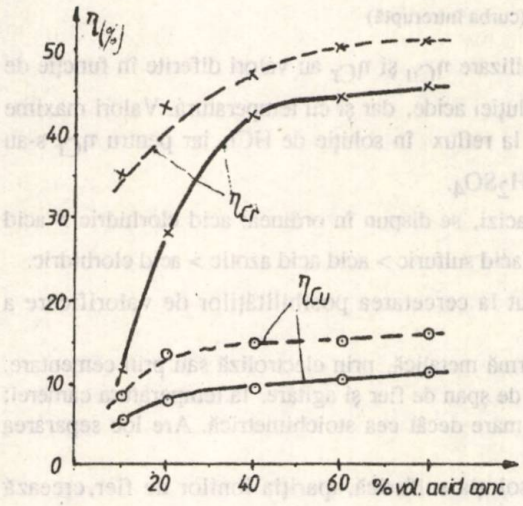


Fig.3.Variaţia gradului de solubilizare a cuprului, η_{Cu} şi a cromului, η_{Cr}, cu concentraţia soluţiei de H_2SO_4 la rece (curba plină) şi la reflux (curba întreruptă)

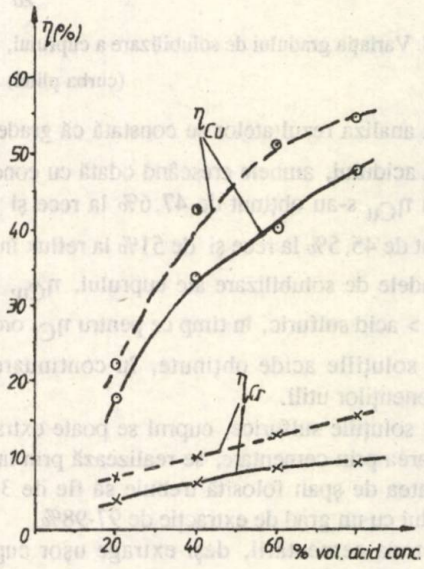


Fig.4.Variaţia gradului de solubilizare a cuprului, η_{Cu} şi a cromului, η_{Cr}, cu concentraţia soluţiei de HCl, la rece(curba plină) şi la reflux (curba întreruptă)

Pentru fiecare determinare s-a lucrat cu 10 g catalizator şi cu 200 ml soluţie acidă. Atacul catalizatorului s-a făcut la temperatura camerei şi la temperatura de reflux, timp de 2 h. Faza solidă, rezultată de la solubilizarea cu soluţie de H_2SO_4, după filtrare a fost supusă la un nou atac (extracţie) în condiţii identice cu prima. Se constată că se produce o continuare a solubilizării, atât a cuprului, cât şi a cromului, dar în proporţie mult mai mică, nedepăşind 12% faţă de gradul de solubilizare atins în prima etapă (tabelul 2).

În cazul acizilor HCl şi HNO_3 s-a procedat doar la o singură etapă de atac. Rezultatele s-au exprimat în procente, grad de solubilizare (η_{Cu}, η_{Cr}) faţă de conţinutul total de cupru şi crom din catalizatorul uzat şi sunt prezentate în diagramele din figurile 2 - 4.

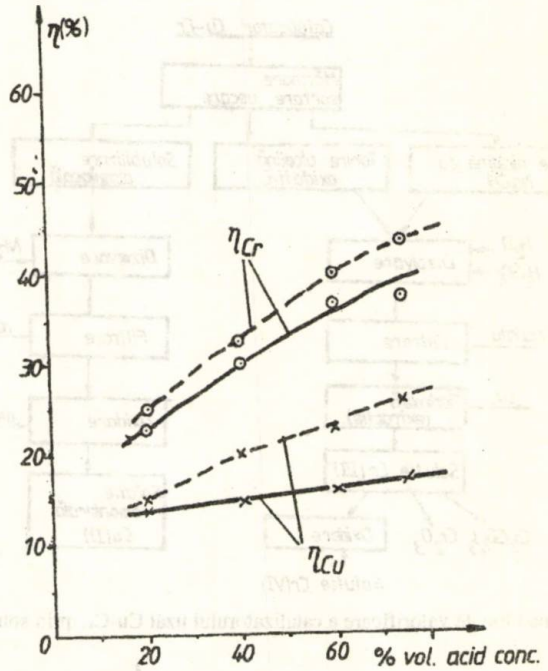


Fig.5. Variaţia gradului de solubilizare a cuprului, η_{Cu} şi a cromului, η_{Cr}, cu concentraţia soluţiei de HNO_3, la rece (curba plină) şi la reflux (curba întreruptă)

Din analiza rezultatelor se constată că gradele de solubilizare η_{Cu} şi η_{Cr} au valori diferite în funcţie de natura acidului, ambele crescând odată cu concentraţia soluţiei acide, dar şi cu temperatura. Valori maxime pentru η_{Cu} s-au obţinut de 47,6% la rece şi de 54,8% la reflux în soluţie de HCl, iar pentru η_{Cr} s-au obţinut de 45,5% la rece şi de 51% la reflux în soluţie de H_2SO_4.

Gradele de solubilizare ale cuprului, η_{Cu}, în cei trei acizi, se dispun în ordinea: acid clorhidric > acid azotic > acid sulfuric, în timp ce pentru η_{Cr} ordinea este : acid sulfuric > acid acid azotic > acid clorhidric.

Cu soluţiile acide obţinute, în continuare, s-a trecut la cercetarea posibilităţilor de valorificare a componenţilor utili.

Din soluţiile sulfurice, cuprul se poate extrage, sub formă metalică, prin electroliză sau prin cementare. Separarea prin cementare, se realizează prin introducerea de şpan de fier şi agitare, la temperatura camerei; cantitatea de şpan folosită trebuie să fie de 3-4 ori mai mare decât cea stoichimetrică. Are loc separarea cuprului cu un grad de extracţie de 97-98%.

Metoda cementării, deşi extrage uşor cuprul din soluţia sulfurică, apariţia ionilor de fier, creează dificultăţi la valorificare sau separarea cromului.

Din soluţiile clorhidrice şi azotice, cuprul şi cromul se pot separa şi valorifica teoretic prin aceleaşi metode ca în cazul soluţiilor sulfurice; practic atât electroliza, cât şi cementarea decurg mai greoi şi realizează grade de extragere mai mici.

Concluzii

1. Se caracterizează fizic şi chimic catalizatorul uzat Cu-Cr, rezultat de la hidrogenarea anhidridei maleice.
2. Se indică utilizarea ca pigment pentru sticlă şi ceramică a catalizatorului uzat Cu-Cr, în urma prelucrării mecanice şi fizice.
3. În vederea valorificării separate a celor doi componenţi, cuprul şi cromul, se prezintă încercările pentru solubilizarea catalizatorului prin metode alcaline şi acide.
4. Atât metodele alcaline folosite (topirea alcalină cu NaOH, topirea alcalină oxidativă cu KNO_3+ $2Na_2CO_3$ şi amoniacală) cât şi cele acide (cu soluţii de H_2SO_4, HCl şi HNO_3) duc la grade de solubilizare diferite pentru cupru şi crom.

5. Cea mai avantajoasă metodă, dintre cele prezentate, este cea a topirii alcaline cu NaOH, la care valorile maxime ale gradelor de solubilizare sunt $\eta_{Cr} = 98,5\%$ şi $\eta_{Cu} = 75\%$. Pe baza metodelor alcaline se propune o schemă de procese privind unele posibilităţi de valorificare a catalizatorului uzat Cu-Cr.

Bibliografie

1. BALASANIAN, I., Elaborarea şi caracterizarea catalizatorilor, Rotaprint, I.P.Iaşi, 1987
2. TEOREANU, I. şi colaboratorii, Introducere în ştiinţa materialelor anorganice, **II**, Ed.Tehnnică, Bucureşti, 1987
3. RIPAN, R. şi CETEANU, I., Chimia metalelor, **II**, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969
4. SPACU, P. şi colaboratorii, Tratat de chimie anorganică, **III**, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1978
5. ORBAN, N., Pigmenţi anorganici, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1974
6. APOSTOLESCU, M. şi IVĂŞCAN, S., Produşi anorganici speciali, Rotaprint, I.P.Iaşi, 1986
7. PAUL, V. şi colaboratorii, Materiale de construcţii, **18**, nr.1, 1988, p. 54
8. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969
9. POPA, G. şi CROITORU, V., Chimie analitică cantitativă, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971
10. POPA, G. şi MOLDOVEANU, S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1969
11. MACAROVICI, C., Analiza chimică cantitativă anorganică, Ed.Academiei R.S.R., Bucureşti, 1979
12. WINNACHER, K. şi KUCKLER, L., Tehnologie chimică anorganică, **II**, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1962
13. CHIRIŢĂ, G., Tehnologia pieilor şi blănurilor, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1982
14. APOSTOLESCU, M. şi colaboratorii, brevet RO nr.34391/1987.

Intrat în redacţie : 8 VII 1992

recenzii

TATSUYA HONGU, GLYN O. PHILLIPS, New Fibers, **Fibre Noi**. Ellis Horwood Ltd. Chichester, Anglia, 1990, republicat în 1993, 221 pag.

Cartea este publicată în seria "Ştiinţa şi tehnologia polimerilor", editată de Ellis Horwood şi prezintă domeniul fibrelor noi din perspectiva japoneză. Ea cuprinde 6 capitole şi tratează noile succese obţinute în industria fibrelor sintetice şi artificiale.

Capitolul 1, se intitulează "Naşterea noilor fibre" şi tratează pe scurt istoricul dezvoltării fibrelor chimice şi defineşte principalii termeni utilizaţi.

Capitolul 2 "Super fibre cu noi performanţe" se ocupă cu fibrele de înaltă tenacitate şi modul ridicat : fibrele de polietilenă, fibrele aramidice, fibrele de alcool polivinilic cu modul ridicat, fibrele poliesterice complet aromatice, fibrele carbon etc.

Capitolul 3 "Fibre cu tuşeu superior" descrie efortul depus pentru realizarea unei fibre poliesterice similară mătăsii naturale, cursa de obţinere a fibrelor ultrafine, materialele textile înlocuitoare ale articolelor de piele, textile care îşi schimbă culoarea ("cameleonice"), textile parfumate, fibre care înmagazinează energia solară, fibre de colagen cu tuşeul pielii umane etc.

Capitolul 4 "Chimia biomimetică şi fibrele" se referă pe de o parte la succesele obţinute în imitarea unor materiale naturale prin schimbări morfologice ale fibrelor chimice şi pe de altă parte la tehnologiile de "hibridizare" ce cuprind folosirea simultană a polimerilor sintetici şi a biopolimerilor. Se descrie astfel obţinerea de blană artificială similară celei naturale, de materiale textile care resping apa ca şi frunza de lotus, de materiale textile care imită coloraţia fluturilor, de fibre deodorante, de fibre pentru organe artificiale, de fibre pentru tratarea unor boli de sânge incurabile, de fibre vaccin etc.

Capitolul 5 "Frontierele biopolimrerilor" descrie cercetările pentru utilizarea polimerilor naturali, sau a celor ce imită pe cei naturali. Printre altele se prezintă biobaterii bazate pe enzime, înlocuitoare ale bateriilor de plumb de pe vehicule, utilizarea polizaharidelor pentru îmbunătăţirea circuitelor integrate sau ca purtători de agenţi antitumorali, fibre celulozice şi poliesterice produse de bacterii, fibrele celulozice ca aliment, utilizarea totală a componenţilor din lemn, lentile de contact din colagen.

Capitolul 6 " Progrese în fibre de înaltă tehnologie" tratează fibrele noi destinate scopurilor medicale, electronice, automobilelor, cercetărilor spaţiale, energiei atomice, sportului, geotextilelor şi mediului marin.

Cartea conţine un index de autori, un index de mărci, un index de companii şi un index general.

Scrisă într-un stil antrenant, cu nuanţe de science-fiction, cartea este destinată atât specialiştilor cât şi celor care vor să cunoască domeniul şi pune la dispoziţia cititorului un material coerent, bine sistematizat, fiind o monografie a domeniului.

Andrei SÂRBU

IOAN GALASIU
RODICA GALASIU

Electroceramică pe bază de SnO_2

Variaţia proprietăţilor electrice şi mecanice cu modul de preparare

C.Z.: 541.13/546.814

Ceramics samples have been prepared by using Romanian made and Merck products, and SnO_2 of different particle size. It has been established that the mechanical and electrical properties of these ceramics samples are improved with the degree of homogenization, time and temperature of sinterization.

În articolele precedente [1-4] s-a arătat că masele ceramice pe bază de SnO_2 pot fi utilizate pentru prepararea unor anozi inerţi folosiţi la electroliza unor soluţii apoase şi săruri topite şi în special la fabricarea aluminiului. Pentru a obţine însă anozi de calitate se pun probleme deosebite privind prepararea acestor mase ceramice. Acestea, trebuie să aibă în primul rând o rezistenţă mecanică bună, o rezistivitate electrică mică şi o solubilitate cât mai mică în electrolit în timpul utilizării. Proprietăţile maselor ceramice obţinute depind în cel mai înalt grad de dopanţii folosiţi [5], dar şi de modul de preparare a acestora. În această lucrare se dau rezultatele obţinute de autori privind variaţia proprietăţilor mecanice şi electrice ale acestor mase ceramice în funcţie de granulaţia SnO_2, timpul de amestecare al componenţilor, timpul şi temperatura de sintetizare.

Partea experimentală

În literatura de specialitate [6] s-a arătat că din punct de vedere al conductibilităţii electrice cel mai bun amestec este cel cu compoziţia:96% SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO.Pentru studiile din această lucrare s-a folosit aceeaşi compoziţie, iar SnO_2 a fost de două proveniente şi anume Merck şi un produs românesc preparat la UCPMN Baia Mare.

S-a măsurat diametrul mediu al granulelor care compun pulberea de SnO_2 în felul următor.

Principiul metodei se bazează pe faptul că particulele aflate în drumul unui curent de aer cu debit constant vor modifica debitului aerului într-o proporţie ce depinde de granulaţia lor, mai precis metoda are la bază fenomenul constatat că un curent de aer curge mai uşor printr-un strat de pulbere mai grosieră, decât printr-un strat asemănător de pulbere fină. Întrucât există totdeauna diferenţe de granulaţie într-un material pulverulent, se obţin determinări de dimensiuni medii ale particulelor.

Funcţionarea aparatului este relativ simplă. Aparatul constă dintr-o pompă de aer cu presiune constantă; aerul este trecut printr-un recipient în care se găseşte proba de pulbere tasată. Debitul de aer prin acest strat compact de pulbere este măsurat cu ajutorul unui debitmetru calibrat care dă direct diametrul mediu al particulelor care compun pulberea respectivă.

Amestecarea pulberilor de SnO_2 + dopanţi s-a făcut într-un vas de sticlă folosind un agitator cu palete în mediu lichid. Drept lichid de amestecare s-a folosit eter etilic, cloroform sau apă. După terminarea amestecării, lichidul a fost decantat iar pulberea uscată. S-a amestecat apoi cu o soluţie de alcool polivinilic

Dr.chim. IOAN GALASIU şi chim. RODICA GALASIU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică

sau metilceluloză drept liant în proporţie de 2-3% soluţie faţă de cantitatea totală de pulbere. Apoi, într-o matriţă cilindrică s-au presat pastile cu diametrul de 10 mm şi înălţimea de 3-6 mm la presiune de 150 atm. Pastilele s-au sinterizat într-un cuptor electric la 1200 sau 1300^{0}C.

Densitatea aparentă s-a determinat prin măsurarea dimensiunilor fiecărei pastile şi cântărire.

Pentru măsurarea rezistivităţii electrice a pastilelor, acestea au fost argintate pe ambele feţe cu pastă conductoare de argint care s-a sintetizat la 700^{0}C. Pe argintul depus s-au lipit cu cositor fire de cupru şi s-a măsurat potenţialul de pe capetele pastilei în funcţie de curentul continuu trecut prin masa ceramică. S-a constatat că datorită curentului trecut prin pastilă aceasta se încălzeşte. Pentru a avea rezultate reproductibile, pastilele au fost termostatate în apă la 20^{0}C.

Pentru fiecare măsurătoare în parte s-a calculat rezistenţa prin legea lui Ohm şi apoi rezistivitatea cu formula :

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

unde : ρ este rezistivitatea, Ω cm; *R* - rezistenţa, Ω ; *l* - lungimea probei, cm ; *s* - suprafaţa, cm^2.

Rezultate şi discuţii

Aşa cum s-a arătat în lucrările anterioare [1 - 5] rezistivitatea acestor mase ceramice scade o dată cu creşterea intensităţii de curent. În toate cazurile studiate, variind atât natura dopanţilor, cât şi alţi parametri de care depind calităţile maselor ceramice, cum sunt timpul de amestecare al componenţilor, timpul şi temperatura de sintetizare etc, s-a obţinut acelaşi fel de dependenţă între rezistivitate şi intensitatea de curent, prezentată în figura 1. Faptul este important deoarece electroliza atât în soluţii apoase, cât şi în săruri topite are loc la densităţi mari de curent şi deci pentru interpretarea fenomenelor electrochimice cât şi pentru calculul electrolizoarelor trebuie să se ţină seama de acest fenomen. Toate valorile rezistivităţii date în prezenta lucrare sunt valorile minime obţinute la densităţi mari de curent.

Aşa cum se ştie, gradul de compactare al unei mase obţinute prin presarea unor pulberi depinde de diametrul mediu al particulelor. Cu cât pulberea este mai fină, cu atât gradul de compactare obţinut este mai mare.

Acest lucru s-a constatat şi în cazul prezentat în lucrare. Cu cât diametrul mediu al particulelor de SnO_2 este mai mic, cu atât densitatea este mai mare şi rezistivitatea mai mică, aşa cum se vede în tabelul 1.

Din valorile rezistivităţii date în tabelul 1 se vede că pentru pastilele preparate din acelaşi lot de pulbere şi în acelaşi mod există o dispersie a valorilor, normală pentru toate fenomenele de suprafaţă.

O mare influenţă asupra proprietăţilor maselor ceramice o are modul de omogenizare a componenţilor. Cu cât omogenizarea este mai bună, cu atât ceramica este calitativ superioară. S-a urmărit deci variaţia rezistivităţii electrice şi a densităţii în funcţie de timpul de amestecare al componenţilor. De asemenea, aşa cum s-a arătat şi în alte lucrări [1-5], temperatura şi timpul de sintetizare au un rol important în obţinerea unor mase ceramice de calitate superioară.

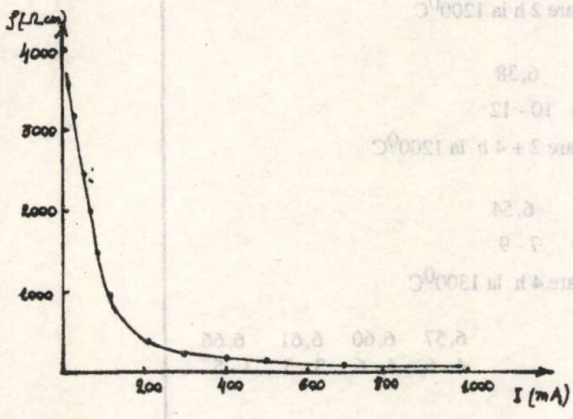


Fig.1.

Tabelul 1

DEPENDENŢA ÎNTRE DENSITATEA ŞI REZISTIVITATEA ELECTRICĂ DE DIAMETRUL MEDIU AL PARTICOLELOR DE PULBERE PENTRU PASTILE PREPARATE DIN 96% SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO SINTERIZATE 4 h la 1200^0C

Diametrul mediu, μm	densitatea, g/cm^3	rezistivitatea electrică, Ω cm
1,15	6,67	4 - 6
2,00	6,17	15 - 20
3,15	5,28	30 - 40

Tabelul 2

DENSITATEA MEDIE ŞI REZISTIVITATEA ELECTRICĂ A UNOR PASTILE CU COMPOZIŢIA 96% SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO ÎN FUNCŢIE DE CONDIŢIILE DE PREPARARE

Lot I

Timp de amestecare	5 min.	1 h	5 h
	sinterizare 2 h la 1200^0C		
d_{medie}, g/cm^3	6,30	6,30	6,36
ρ, Ωcm	10 - 12	10 -12	9 - 11
	sinterizare 2 + 4 h la 1200^0C		
d_{medie}, g/cm^3	6,52	6,52	6,53
ρ, Ω cm	5 - 7	5 - 7	4 - 7

Lot II

Timp de amestecare 5 min	1 h	5 h	10 h	20 h	30 h	50 h
	sintetizare 2 h la 1200^0C					
d_{medie}, g/cm^3	6,37	6,33	6,38			
ρ, Ω cm	11 - 14	11 - 14	10 - 12			
	sinterizare 2 + 4 h la 1200^0C					
d_{medie}, g/cm^3	6,54	6,55	6,54			
ρ, Ωcm	8 - 10	8 - 10	7 - 9			
	sinterizare 4 h la 1300^0C					
Dmedie, g/cm3			6,57	6,60	6,61	6,66
ρ, Ω cm			4 - 6	4 - 6	3 - 5	3 - 5

Tabelul 3

DIAMETRUL MEDIU AL PARTICOLELOR DE SnO_2 ÎNAINTE ŞI DUPĂ 50 h DE AMESTECARE

materialul	diametrul mediu, μm	
	înainte de amestecare	după amestecare
SnO_2 (Merck)	1,56	1,32
SnO_2 (România)	1,49	1,26

Rezultatele obţinute privind variaţia densităţii şi a rezistivităţii electrice în funcţie de timpul de amestecare, timpul şi temperatura de sinterizare sunt date în tabelul 2. În toate cazurile compoziţia masei ceramice a fost 96% SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO.

Pentru lotul I s-au folosit componenţi de provenienţă Merck, pentru lotul II, SnO_2 preparat la UCPMN Baia Mare, iar Sb_2O_3 şi CuO Merck.

Din datele din tabelul 2 se observă că în aceleaşi condiţii de sinterizare densităţile cresc o dată cu timpul de amestecare, iar rezistivităţile scad uşor, în special la timpi mai lungi de amestecare. La acelaşi timp de amestecare densităţile cresc o dată cu tiimpul şi temperatura de sinterizare, iar rezistivităţile scad. Dintre variabilele studiate în prezenta lucrare influenţa cea mai puternică se pare că o are temperatura de sinterizare, în special asupra rezistivităţii electrice.

Am constatat de asemenea că rezultatele prezentate în tabelul 2 sunt întru totul similare indiferent de lichidul de amestecare folosit (eter, cloroform sau apă), deci se poate folosi pentru acest scop orice lichid, care nu reacţionează cu nici unul din componenţi.

În timpul amestecării, pe lângă o omogenizare mai bună se petrec şi alte fenomene. Astfel, din cauza agitaţiei intense, particolele se freacă între ele, îşi rotunjesc asperităţile, îşi micşorează diametrul mediu, creşte suprafaţa de contact între particole şi deci gradul de împachetare şi de compactare după sinterizare este mărit.

Acestea sunt confirmate de rezultatele măsurătorilor de diametru mediu a particolelor înainte şi după amestecare, care sunt date în tabelul 3. Din tabel se observă scăderea diametrului mediu al particolelor în timpul amestecării. În felul acesta se explică mărirea densităţii maselor ceramice obţinute şi scăderea rezistivităţii electrice a lor o dată cu mărirea timpului de amestecare.

Se ştie că SnO_2 cu Sb_2O_3 formează o soluţie solidă, iar SnO_2 cu CuO un eutectic în zona de concentraţii utilizate pentru obţinerea acestor mase ceramice. Deci o mai bună omogenizare a componenţilor şi o sintetizare mai bună, la temperatură mai mare şi în timp mai îndelungat, favorizează procesele fizico-chimice necesare pentru obţinerea unei mase ceramice cu calităţi superioare.

Bibliografie

1.LINGVAY,I., GALASIU,R. şi GALASIU, I., Rev.Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p.577
2. LINGVAY,I., GALASIU,R. şi GALASIU,I., Rev.Chim. (Bucureşti),**42**, nr.10-12,1991, p.533
3. LINGVAY, I., GALASIU,R. şi GALASIU,I., Rev.Roumaine Chim., **36**, 1991, p.1003
4. GALASIU,I., şi GALASIU,Rev. Roumaine Chim., **38**, 1993
5. GALASIU,I., GALASIU,R., LINGVAY,I. şi POPA,N., Rev. Chim., (Bucureşti),**44**, nr.11, 1993
6. BILLEHAUG,K., şi ØYE, H.A., Alluminium, **57**, 1981, p.146.

Intrat în redacţie : 25 I 1991

RADU VLĂDEA
ELISAVET AMANATIDOU
MARIANA ŞTEFĂNUŢ

Permeaţia ionilor Co^{2+} prin membrane lichide

C.Z.: 532. 7/66. 03

The paper presents the separation and recovery of metallic ions by liquid membranes permeation and recovery of metallic ions by liquid membranes permeation process, a modern and selective method of waste water purification process, a modern and selective method of waste water purification with possibilities of industrial application.

The obtaining of the liquid membranes, the study of the Co^{2+} ions permeation and some parameters influencing on their transport through the membrane are described.

Permeaţia prin membrane lichide s-a dezvoltat pornind de la extracţia cu solvenţi: extracţia şi reextracţia (striparea) au fost combinate într-un singur proces (fig. 1).
O membrană lichidă se consideră a fi un strat de lichid, ce separă două faze lichide numite fază sursă şi fază receptoare, şi acţionează ca o barieră selectivă pentru speciile chimice.

Există mai multe tipuri de membrane lichide (fig. 2 a, b, c) [1,2,3].

a) membranele lichide bloc - sisteme simple, ieftine, uşor de realizat, dar cu suprafaţă de transfer mică (maxim $10 m^2/m^3$);

b) membranele lichide suportate - lichide impregnate în sisteme poroase metalice, ceramice sau polimere, printr-o tehnică adecvată; prezintă suprafeţe de transfer de $100\text{-}200 m^2/m^3$;

c) membranele lichide de tip emulsie multiplă - sisteme dinamice, cu suprafaţa de transfer mare ($10^6 m^2/m^3$), ce oferă viteze mari de transport şi randamente de transfer apropiate de 90-100% [4].

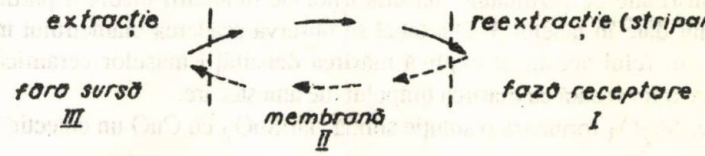


Fig. 1. Permeaţia prin membrana lichidă

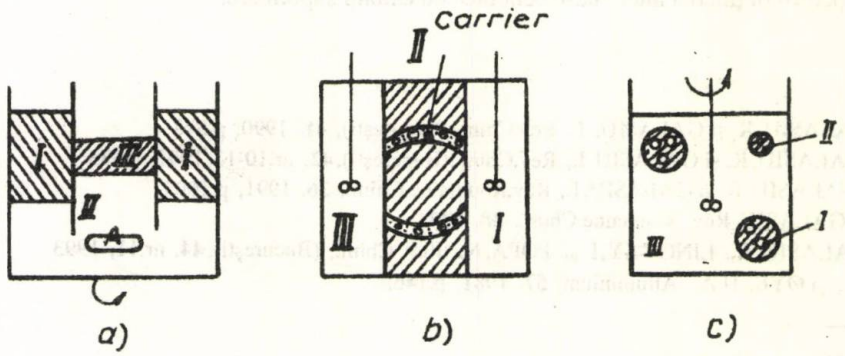


Fig. 2. Tipuri de membrane lichide ML: *a* - ML bloc; *b* - ML suportate; *c* - ML tip emulsie multiplă

Prof. dr. ing. RADU VLĂDEA, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. ELISAVET AMANATIDOU, Institutul de Subingineri Kozan - Grecia. Ing. MARIANA ŞTEFĂNUŢ, Institutul de Ştiinţe Chimice şi Tehnologice - Timişoara

Domeniile de aplicare ale membranelor lichide sunt multiple: epurarea apelor reziduale [5]; separarea hidrocarburilor [6,7]; separarea gazelor [8]; recuperarea metalelor [1,2]; reacţii chimice [9].

Utilizarea lor în procese de purificare a apelor reziduale reprezintă una din posibilele aplicaţii la scară industrială.

Rezultatul îl constituie eliminarea avansată (ppm) a poluanţilor organici şi anorganici: fenol [5,10], acid acetic [11], amine [12], acid cianhidric [13], amoniac [14], ioni metalici [1,2,4].

Dintr-un alt punct de vedere metoda reprezintă o posibilitate de separare, concentrare şi recuperare a metalelor valoroase din ape chimice, metalurgice sau radioactive [15-19].

Lucrarea de faţă reprezintă un studiu al permeaţiei ionilor Co^{2+} prin membrane lichide tip emulsie multiplă, în vederea purificării apelor reziduale provenite din procesele de oxidare în fază lichidă. Recuperarea Co^{2+} şi a Mn^{2+} din apele reziduale rezultate la obţinerea anhidridei ftalice, acidului acetic, acidului tereftalic, ciclohexanolului, fenolului etc., poate reduce costurile de producţie şi în acelaşi timp, contribuie la protecţia omului şi a mediului înconjurător.

Membrana

Materialul, ce alcătuieşte membrana, este insolubil în fazele pe care le delimitează. El este un bun solvent pentru emulgator, carrier şi intermediarul format de acesta cu ionul metalic (complex sau sare). Natura şi stabilitatea membranei (absenţa fenomenelor de umflare, rupere etc.) influenţează fenomenul de transport.

Faza internă

Faza internă sau receptoare (încapsulată) preia ionul metalic la eliberarea lui de către carrier. Blocarea ionului se poate face prin două mecanisme: prin complexare sau prin transformare în sare. Ea este necesară pentru a împiedica transportul ionului în sens invers.

Carrier-ul

Transportul ionilor metalici prin membrană se realizează cu ajutorul carrier-ului. Carrier-ul reacţionează reversibil cu specia chimică (fig. 3) ce permează (Co^{2+}) şi formează un intermediar conform ecuaţiei:

$$Co^{2+} + 2HX \underset{}{\overset{Ke}{\rightleftharpoons}} CaX_2 + 2H^+$$

unde K_e este constanta de echilibru a procesului de transport.

Difuziunea intermediarului prin membrană este descrisă de legea I a lui Fick [3]:

$$J = -D\, dc/dx \qquad (1)$$

în care: J este flux de permeat, $mol.m^{-2}.s^{-1}$;

D - coeficient de difuziune, $m.s^{-1}$;

dc/dx - gradient de concentraţie;

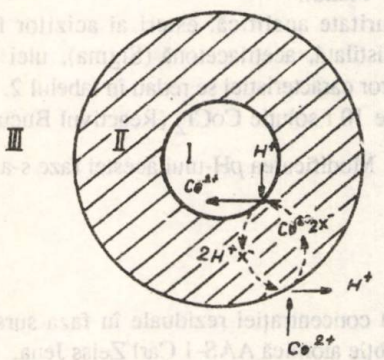


Fig. 3. Mecanismul de transport prin membrană

Tabelul 1

CARACTERIZAREA MATERIALULUI MEMBRANEI

Membrana	Compoziţie		Densitate	Viscozitate	Punct de inflam.
	Fracţiune	%	kg/m^3	mPa.s	^oC
Petrol lampant	C_{10} C_{11}-C_{12} C_{13}	40 50 5	804	1,83	48
Alcani	C_{11}-C_{14} C_{15}-C_{20}		845 845	4,87 4,80	59 101
Izoalcani	C_{11}-C_{14} C_{15}-C_{20}		845 845	5,70 5,69	50 95,5

Tabelul 2

CARACTERISTICILE ACIZILOR NAFTENICI

Caracteristici	Valoare
Compoziţie	acizi alcanici acizi alchil - ciclopentanici acizi alchil - ciclohexanici
Densitate, kg/m^3	826
Viscozitate, mPa.s	725,79
Indice de aciditate, mg KOH/g	243,06
Indice de saponificare, mg KOH/g	247,13

Partea experimentală

Reactivi utilizaţi

Pentru membrană au fost testate fracţiuni de alcani, izoalcani şi un petrol lampant uşor (C_{11}-C_{13}), rafinat (conţinut minim de aromatice şi olefine). Fracţiunile de alcani şi izoalcani au rezultat la prelucrarea motorinei prin următoarele operaţii:

a) rafinarea cu acid sulfuric pentru îndepărtarea hidrocarburilor aromatice;

b) aductare cu uree pentru separarea alcanilor de izoalcani şi apoi distrugerea aductului;

c) distilare pentru purificare şi fracţionare.

Caracteristicile acestor fracţiuni se prezintă în tabelul 1.

Ca faze interne s-au utilizat soluţii de concentraţii diferite de HNO_3, H_2SO_4, HCl, EDTA (Reactivul Bucureşti) şi PEG (polietilenglicol cu masa moleculară 20 000 - Fluka).

Carrier-ii testaţi în experimente au fost reactivi cu puritate analitică: esteri ai acizilor fosforici (D2EHPA şi PC 88 A - Merck), piridină (Fluka) proaspăt distilată, acetilacetonă (Sigma), ulei siliconic (Merck), acid stearic (Stela Bucureşti), şi acizi naftenici ale căror caracteristici se redau în tabelul 2.

Pentru studiul fenomenului de transport s-au pregătit câte 10 l soluţie $CoCl_2$ (Reactivul Bucureşti) cu concentraţiile de 625mg Co^{2+}/l şi 300mg Co^{2+}/l (faza sursă). Modificarea *p*H-ului acestei faze s-a efectuat cu soluţii NaOH 0, 1N (Reactivul Bucureşti).

Analize

Permeaţia ionilor metalici s-a urmărit prin determinarea concentraţiei reziduale în faza sursă, după tratare. Analizele s-au efectuat cu un spectrofotometru de absorbţie atomică AAS-1 Carl Zeiss Jena.

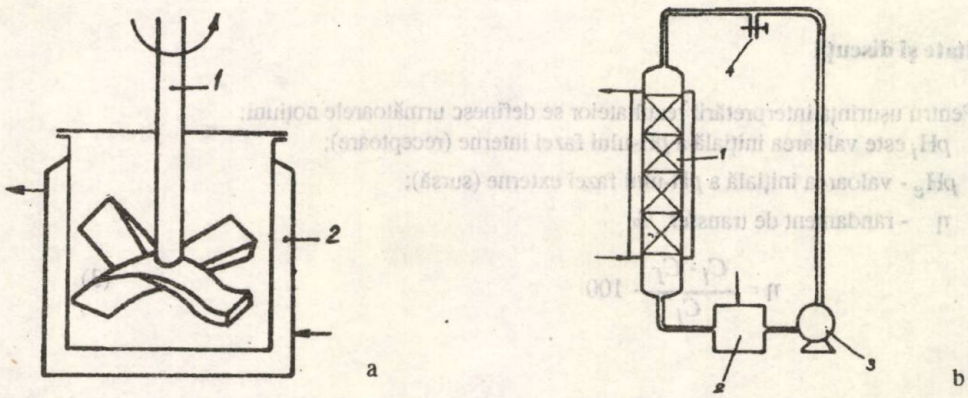


Fig. 4. Instalaţie de obţinere a emulsiilor: a - instalaţie discontinuă: 1 - agitator; 2 - vas de emulsionare
b - instalaţie continuă: 1 -coloană cu promotori statici de amestecare; 2 - vas tampon;
3 - pompă; 4-sistem de prelevare probe

Viscozitatea emulsiilor a fost determinată cu un viscozímetru Rheotest RV (Mechanik Prufgeräte Medingen), folosind relaţia de calcul:

$$v = 100 \cdot z \cdot \alpha / D_r = 100 \cdot \tau_r / D_r \qquad (2)$$

în care: v este viscozitate dinamică, mPa.s;

z -constanta cilindrului, din . cm^{-2}-Skt^{-1};

α - indicaţia aparatului de măsurare, Skt;

D_r - gradientul de viteză, s^{-1}.

Obţinerea emulsiei primare I/II

Emulsiile primare au fost obţinute atât în instalaţii discontinue, cu agitatoare clasice cu palete, cât şi în instalaţii continue, prevăzute cu promotori statici de amestecare (fig. 4 a, b), în următoarele condiţii de lucru:

compoziţie membrană:	fază organică	25 (vol)
	carrier	25 (vol)
	faza internă	50 (vol)
	emulgator SPAN 80	5,5(g)
raport faza internă (I): faza organică (II)		1:1 (vol)
raport carrier: faza organică		1:1(vol)
temperatura de lucru, °C		20 ± 1
instalaţie discontinuă (capacitate 100 cm^3)		
turaţie agitator, rot/min		1200
timp agitare, min		15
instalaţie continuă (capacitate 800-1000 cm^3)		
timp recirculare, min		60

Obţinerea emulsiei multiple

La dispersarea emulsiei primare în soluţiile apoase ce conţin Co^{2+} se obţine emulsia multiplă A/U/A. Dispersarea se realizează în sistem discontinuu, în următoarele condiţii:

turaţii agitator, rot/min	200-300
temperatura de lucru, °C	20± 1
raport fază sursă: emulsie I/II, vol.	3:1
timp de agitare. min.	3 - 5

Diametrele particulelor rezultate variază între 0, 1-4 mm.

Rezultate şi discuţii

Pentru uşurinţa interpretării rezultatelor se definesc următoarele noţiuni:

pH_i este valoarea iniţială a *p*H-ului fazei interne (receptoare);

pH_e - valoarea iniţială a *p*H-ului fazei externe (sursă);

η - randament de transfer, %

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \qquad (3)$$

unde:

C_i este concentraţia iniţială a Co^{2+} în faza sursă, mg/l;

C_f- concentraţie reziduală a Co^{2+} în faza sursă, mg/l

Pentru alegerea şi testarea membranelor s-au realizat emulsii fază receptoare: fază organică 1:1, care s-au dispersat în soluţii apoase conţinând 625 mg Co^{2+}/l. Dintre materialele încercate cele mai bune rezultate s-au obţinut în cazul utilizării membranelor din petrol lampant (tabelul 3) care se vor folosi în continuare.

La alegerea fazei interne se iau în considerare următorii factori: mecanismul de transport, stabilitatea compusului obţinut la blocarea Co^{2+} eliberat de carrier şi stabilitatea membranei (afectată de tăria ionică a fazei interne şi externe).

S-au încercat mai multe variante, prezentate în tabelul 4. Experimental s-a demonstrat că permeaţia Co^{2+} prin membrane lichide se realizează prin "transport cuplat" (fig. 3). Forţa motrice a procesului o reprezintă pompa de protoni, care ia naştere şi acţionează până la egalizarea concentraţiilor de protoni între fazele III şi I, determinând transportul ionilor Co^{2+}. In alte condiţii (soluţii de PEG şi EDTA ce nu pot furniza protoni) randamentele de transport sunt foarte mici.

Valoarea cea mai ridicată pentru η se obţine atunci când faza internă este acid clorhidric. Pentru anumite concentraţii ale acidului clorhidric, concentraţia Co^{2+} rezidual poate scădea până la 9-13 ppm.
In general, drept carrier se poate folosi: un foarte bun solvent pentru sărurile de Co, un compus chimic care

Tabelul 3
ALEGEREA MEMBRANEI

Membrana	Concentraţie iniţială Co^{2+}, mg/l	Concentraţie finală Co^{2+}, mg/l	pH_i	pH_e	% , η
petrol lampant	625	300	3,5	8	52
n - alcani		500	3,5	8	16,6
izoalcani		525	3,5	8	12,5

Tabelul 4
DEPENDENŢA RANDAMENTULUI DE EXTRACŢIE DE NATURA FAZEI INTERNE

Faza internă	Concentraţia iniţială Co^{2+}, mg/l	Concentraţia finală Co^{2+}, mg/l	pH_i	pH_e	% , η	Observaţii
acid sulfuric	625	575	3,5	8	8	carrier folosit: acizi naftenici
acid azotic		495			20,8	
acid clorhidric		130			79,8	
soluţie PEG 5%		440			29,6	
soluţie EDTA 0,05M		420			32,8	

Tabelul 5

ALEGEREA CARRIERU-LUI ($pH_i = 3,5$, $pH_e = 10$)

Carrier	Intermediar format	Concentraţia iniţială Co^{2+}, mg/l	Concentraţia finală Co^{2+}, mg/l	%	Observaţii
acizi naftenici	sare	625	25	96	ieftini
D2EHPA	sare		385	38,4	scump, toxic
PC 88A	sare		480	23,2	scump, toxic
piridină	complex		315	49,6	scump, toxic
acetil acetonă	complex		500	20	scump
ulei siliconic	complex		550	12	scump
acid stearic	sare		550	12	-

D2EHPA - esterul di-2-etilhexilic al acidului fosforic
PC88A - esterul mono-2-etilhexilic al acidului fosforic

formează uşor şi reversibil combinaţii complexe sau un macrociclu (eter coroană, criptat etc.), care facilitează transportul prin efect cuşcă.

Dintre carrier-ii încercaţi în experimente mai potriviţi s-au dovedit a fi acizii naftenici (tabelul 5), solvenţi foarte buni pentru majoritatea sărurilor de Co. Aceştia au manifestat un dublu rol: carrier-i şi stabilizatori pentru membrană deoarece sporindu-i viscozitatea, au determinat implicit creşterea stabilităţii membranei.

Rezultatele nesatisfăcătoare obţinute în unele cazuri pot fi puse parţial pe seama tendinţei ionului Co^{2+} de a forma săruri şi nu complecşi, aceştia fiind caracteristici ionilor Co^{3+} [20].

După alegerea membranei, fazei interne şi carrier-ului se procedează la obţinerea emulsiilor primare. Deoarece această operaţie ridică probleme foarte mari în sisteme discontinue (solicitarea agitatoarelor la turaţii mari: 1 000-1 500 rot/min, realizarea unor volume mici de emulsie, timp lung de lucru), s-a acordat o atenţie deosebită obţinerii emulsiilor în instalaţii continue, prevăzute cu promotori statici de amestecare (fig. 4b). Au fost testate două tipuri de amestecătoare statice: Kenics şi Sulzer SMV (fig. 5 a, b: tabelul 6). Caracteristic acestor dispozitive este faptul că asigură o amestecare corespunzătoare în toate regimurile de curgere (laminar, intermediar şi turbulent), atât pentru fluidele newtoniene, cât şi pentru cele nenewtoniene [21], însă lipsa datelor de literatură face ca alegerea tipului de amestecător să se facă numai pe baze experimentale. Amestecarea se realizează prin divizarea fluxului principal de fluide şi redivizarea secţiunilor rezultate. Diametrul particulelor, calculat după Sauter, depinde de diametrul hidraulic al promotorilor statici de amestecare, de proprietăţile fizice ale mediului de dispersie şi mediului dispersat şi de condiţiile hidrodinamice din reactor [22].

Cele două tipuri de elemente statice de amestecare au fost dispuse în două coloane identice, interschimbabile. Materiile prime dozate au fost recirculate în instalaţie, în fiecare din cele două cazuri, timp de 60 min cu un debit constant şi egal cu 20 cm^3/min. La intervale egale de timp (10 min) s-au prelevat probe pentru analize.

Emulsiile obţinute în aceste sisteme continue prezintă particule cu dimensiuni cuprinse între 10-90 μm. Mărimea particulelor este puţin afectată de concentraţia emulgatorului, dar depinde foarte mult de timpul de recirculare. Cu cât numărul de treceri prin coloană este mai mare, cu atât mai însemnat devine procentul particulelor cu dimensiuni reduse. Se observă de asemenea că amestecătoarele Sulzer sunt mai eficiente decât cele de tip Kenics.

Viscozitatea (τ_r) emulsiilor creşte cu timpul de recirculare şi de asemenea cu cantitatea de emulgator. In figurile 6 a, b şi 7 a, b se arată aceste dependenţe şi se observă deosebirile dintre emulsiile realizate cu amestecătoare tip Kenics şi Sulzer.

Emulsiile primare au fost dispersate în soluţiile cu ioni Co^{2+} pentru obţinerea emulsiilor multiple. S-a urmărit determinarea condiţiilor pentru funcţionarea optimă a "pompei de protoni", respectiv

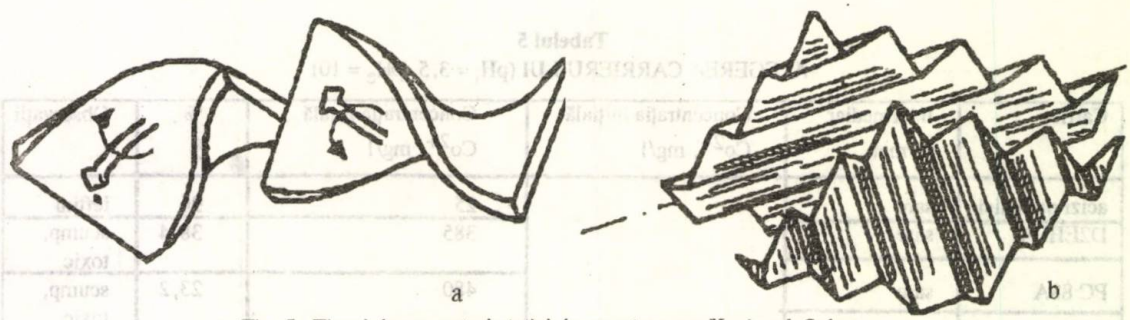


Fig. 5. Tipuri de promotori statici de amestecare *a*-Kenics; *b*-Sulzer

Tabelul 6

CARACTERISTICILE PROMOTORILOR STATICI DE AMESTECARE

Caracteristici	Promotori statici	
	Kenics	Sulzer SMV
aspect	succesiune de elice răsucite alternativ stânga - dreapta două elemente adiacente sunt perpendiculare.	pachete formate din plăci cu canale triunghiulare înclinate față de axa tubului 2 pachete adiacente sunt perpendiculare.
lungime element	110 mm	23 mm
diametrul hidraulic	2 mm	5 mm
înălțime canal triunghiular	-	5 mm
înclinarea canalului față de axa conductei (tubului)	-	45°
unghi de răsucire*	90°	90°
volum liber	99%	95%

* unghiul format de planele de simetrie a două elemente adiacente.

determinarea unor perechi de valori (sau intervale de valori) pH_i - pH_e pentru care transportul Co^{2+} să se efectueze rapid și cu randamente mari. Au fost efectuate experiențe cu soluții de concentrații c_1 = 625 mg Co^{2+}/l și c_2 = 300 mg Co^{2+}/l, pentru $1 \leq pH_i \leq 5,5$ și pH_e=7, pH_e =8 și pH_e = 10.

Din figura 8 se observă că pentru valori mici ale pH_e (7 și 8), se obțin randamente de transport scăzute indiferent de valoare pH_i (doar pentru soluția diluată se observă valori η de până la 65% pe intervalul $3,5 \leq pH_i \leq 5,5$, pentru pH_e = 8).

Datorită tăriei ionice, la pH_i =1 și pH_i = 2, membrana nu este stabilă și prezintă fenomene de rupere și umflare. Pentru pH_e=10 se înregistrează creșterea randamentului de transport, cu un optim la pH_i = 3,5, când valoarea lui este 96%. Pentru soluția diluată permeația ionilor metalici se realizează eficient pentru toate valorile pH_i (la pH_e = 10).

Tratarea în mai multe etape

Majoritatea determinărilor au fost efectuate în condițiile pH_i =3,5 și pH_e = 8 deoarece apele reziduale, la sfârșitul tratării prin metode clasice, și înaintea tratării cu membrane lichide (metodă de purificare avansată), prezintă acest *p*H. O concentrație reziduală de 10 ppm se realizează în acest caz numai prin tratarea în două etape (trepte) cu membrane lichide (tabelul 7).

Tratarea în mai multe etape presupune expunerea soluției tratată odată, unei contactări noi, cu emulsie proaspătă, în condiții identice de lucru.

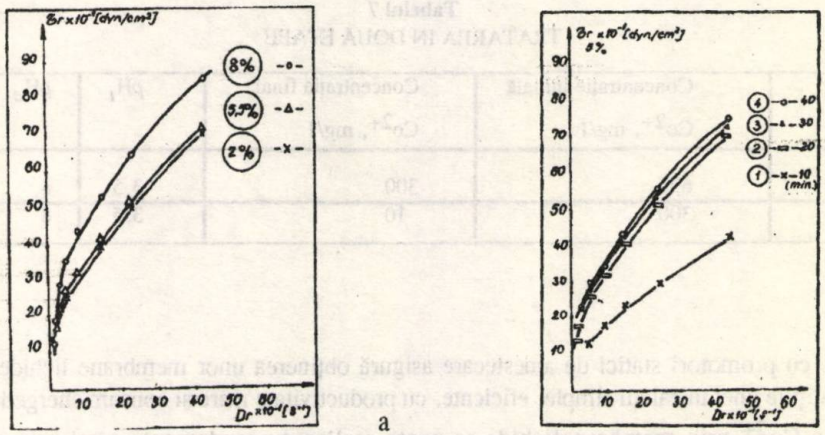
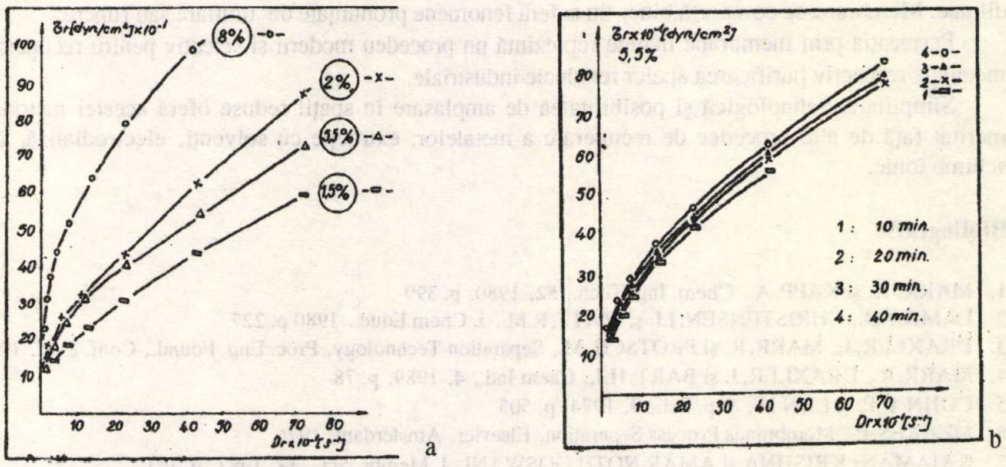


Fig. 6. Dependența viscozității emulsiilor obținute pe sisteme Kenics de:
a-concentrația emulgatorului ; *b*-timpul de recirculare



Fig, 7. Dependența viscozității emulsiilor obținute pe sisteme Sulzer SMV de:
a-concentrația emulgatorului ; *b*-timp de recirculare

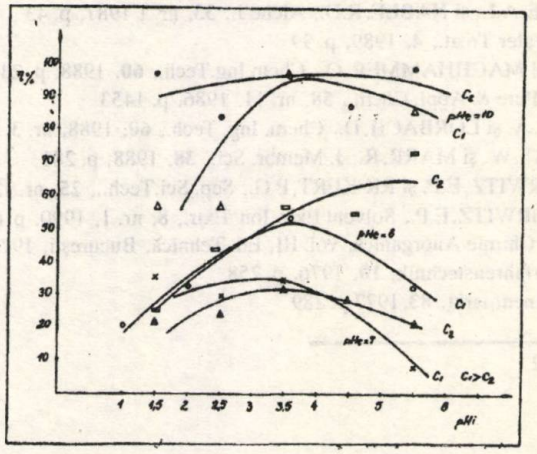


Fig. 8. Influența vaporilor pH_i și pH_e asupra randamentului de transport

Tabelul 7
TRATAREA IN DOUĂ ETAPE

Etapă	Concentraţie iniţială Co^{2+}, mg/l	Concentraţia finală Co^{2+}, mg/l	pH_i	pH_e	%
I	625	300	3,5	8	52
II	300	10	3,5	8	98.4

Concluzii

Sistemele cu promotori statici de amestecare asigură obţinerea unor membrane lichide (tip emulsie) stabile, în condiţiile unei instalaţii simple, eficiente, cu productivitate mare şi consum energetic redus.

Permeaţia Co^{2+} prin membranelichide se poate realiza cu randamente mari prin alegerea unei membrane potrivite şi a unor concentraţii optime de protoni în cele două faze apoase (sursă şi receptoare). Pentru valori iniţiale $pH_e = 10$ şi $pH_i = 3,5$ şi anumite concentraţii ale carrier-ului se obţine un transport al ionilor metalici în proporţie de 96% în cazul soluţiilor mai concentrate, respectiv 98% în cazul soluţiilor diluate. Membrana se comportă bine, nu suferă fenomene pronunţate de umflare sau rupere.

Permeaţia prin membrane lichide reprezintă un procedeu modern şi selectiv pentru recuperarea ionilor metalici, respectiv purificarea apelor reziduale industriale.

Simplitatea tehnologică şi posibilitatea de amplasare în spaţii reduse oferă acestei metode un avans meritat faţă de alte procedee de recuperare a metalelor: extracţie cu solvenţi, electrodializă, electroliză, schimb ionic.

Bibliografie

1. MARR, R. şi KAPP, A., Chem. Ing. Tech., **52**, 1980, p. 399
2. LAMB, J.D., CHRISTENSEN, I.I. şi IZATT, R.M., J. Chem.Educ., 1980 p. 227
3. DRAXLER, J., MARR, R. şi PRÖTSCH, M., Separation Technology, Proc. Eng. Found., Conf. 2-nd, 1988, p. 204
4. MARR, R., DRAXLER, J. şi BART, H.J., Chem.Ind., **4**, 1989, p. 78
5. COHN, R.P. şi LI, N.N., Sep. Sci., **9**, 1974, p. 505
6. MEARES, P., Membranes Process Separation, Elsevier, Amsterdam, 1976
7. RAJAMANI KRISHNA şi AMAR NOTH GOSWANI, J. Membr. Sci., **34**, 1987, p. 141
8. HALWACHS, W. şi SCHÜGERL K., Chem. Ing. Tech., **50**, 1978, p. 767
9. OLLIS, D.F., Aiche J., **18**, 1972, p. 457
10. ZHANG, YUEZHEN şi LIU, YU, Water Treat., **3**, 1988, p. 79
11. NIAN - XI, Y, SONG - AN, H. şi YA - JUN, S., Sep. Sci. Tech., 22, nr. 2 şi 3, 1987, p. 801
12. BAIRD, R.S. BUNGE, A.L. şi NABLE, R.D., Aiche J., **33**, nr. 1 1987, p. 43
13. XUELING, QIAN, Water Treat., **4**, 1989, p. 99
14. RAUTENBACH, R. şi MACHHAMMER, O., Chem.Ing.Tech., **60**, 1988, p. 23
15. IZATT, R.M. şi alţii, Pure & Appl. Chem., **58**, nr. 11, 1986, p. 1453
16. BART, H.J., BAUER, A. şi LORBACH, D., Chem. Ing. Tech., **60**, 1988, nr. 3, p. 169
17. DRAXLER, J., FÜRST, W. şi MARR, R., J. Membr. Sci., **38**, 1988, p. 281
18. CHIARIZIA, R., HORWITZ, E.P. şi RICKERT, P.G., Sep. Sci.Tech.., **25**, nr. 13-15, 1990, p. 1571
19. CHIARIZIA, R. şi HORWITZ, E.P., Solvent Extr. Ion Extr., **8**, nr. 1, 1990, p. 65
20. SPACU, P., Tratat de Chimie Anorganică, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978, p. 1124
21. TAUSCHER, W., Verfahrenstechnik, **10**, 1976, p. 258
22. STREIFF, F., Maschinenmarkt, **83**, 1977 p. 289

Intrat în redacţie: 4V 1992

ŞTEFAN UNGUREANU
CAROLINA HAGIU
SILVIA CURTEANU
VALERIU NAGACEVSCHI
RODICA DIACONESCU

Modelarea matematică a procesului de sinteză a acidului clorhidric

I. Elaborarea modelului

C.Z.: 661.419

In order to control the hydrogen chloride synthesis by the process computer, the mathematical models for mass balance and one for the analysis of the process at equilibrium were established.
The influence of the temperature, the hydrogen excess, the inert content, and the oxygen concentration were also studied. The results of this analysis made possible the elaboration of several simplified versions of the model.

Procesul de sinteză a acidului clorhidric este un proces tip amestecare moleculară - reacţie chimică [1], care se desfăşoară în flacără, utilizând arzătoare cu amestecare prealabilă a fazelor reactant.

Conducerea procesului tehnologic cu ajutorul calculatorului de proces implică elaborarea unui model matematic (sau model fizic) care să descrie cantitativ procesul industrial.

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor de inginerie chimică privind analiza desfăşurării la echilibru a procesului.

Modele de bilanţ de masă

Fazele reactant utilizate în sinteza acidului clorhidric sunt : hidrogen electrolitic, ce conţine minimum 98,5% H_2 şi maximum 0,5 % O_2 şi clor electrolitic, cu 96 % Cl_2 (minim), 1,5 % H_2(maxim), 1,6 % CO_2 + aer(maxim) şi 0,06 % H_2O (vapori)(maxim).

Având în vedere această compoziţie a fazelor reactant, ecuaţia caracteristică a procesului este :

$$[H_2+Cl_2+O_2+N_2+CO_2+H_2O]_g \rightarrow [HCl+H_2+Cl_2+O_2+N_2+CO_2+H_2O]_g$$

Procesele de transformare implicate de ecuaţia caracteristică sunt :

$$H_2+Cl_2 \rightleftarrows 2HCl \quad (1)$$

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O \quad (2)$$

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \quad (3)$$

Pentru a stabili posibilitatea termodinamică a desfăşurării reacţiilor (1) - (3) se calculează entalpia liberă de reacţie, pentru temperaturi cuprinse între 1000 - 2600 K, rezultatele fiind prezentate în figura 1.

Mărimile termodinamice (entalpii, entropii, călduri specifice)necesare au fost preluate din literatură [2-4]; deoarece pentru H_2, O_2 şi H_2O (vapori) relaţiile $c_p = f(T)$ existente în literatură sunt valabile numai pentru domeniul de temperaturi 0 - 1800^{0}C, s-au preluat din [4] valorile numerice ale acestor mărimi pe domeniul

Dr.ing. ŞTEFAN UNGUREANU, dr.ing. CAROLINA HAGIU, ing. SILVIA CURTEANU, ing. VALERIU NAGACEVSCHI şi ing. RODICA DIACONESCU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

0 - 2600 K care, prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate, au condus la următoarele relaţii pentru calculul căldurilor specifice :

$$c_{pH_2} = 7,2161 - 0,1410\ 10^{-2}T + 0,2890\ 10^{-5}T^2 - 0,1541\ 10^{-8}T^3 + 0,3585\ 10^{-12}T^4 - 0,3084\ 10^{-16}T^5 \quad (4)$$

$$c_{pO_2} = 6,6115 + 0,4333\ 10^{-2}T - 0,3888\ 10^{-5}T^2 + 0,1976\ 10^{-8}T^3 - 0,4888\ 10^{-12}T^4 + 0,4622\ 10^{-16}T^5 \quad (5)$$

$$c_{pH_2O} = 8,0045 + 0,9703\ 10^{-3}T + 0,3844\ 10^{-5}T^2 - 0,3095\ 10^{-8}T^3 + 0,9655\ 10^{-12}T^4 - 0,1112\ 10^{-15}T^5 \quad (6)$$

Din analiza datelor prezentate în figura 1 se constată că reacţia (1) se desfăşoară pe tot domeniul de temperaturi considerat; reacţia(2) se desfăşoară în sens direct până la 1500 K, peste această temperatură având loc descompunerea apei; reacţia (3) nu se desfăşoară în sens direct în domeniul temperaturilor de lucru.

Considerând reacţiile (1) şi (2) independente, se stabilesc prin metodica generală cunoscută [5] modelele de bilanţ de masă prezentate în tabelul 1.

Analiza desfăşurării procesului la echilibru

Pentru analiza desfăşurării la echilibru a procesului de sinteză a acidului clorhidric se utilizează un model matematic format din următoarele ecuaţii :

- Relaţii de definiţie a constantelor de echilibru :

$$K_{p1} = p_{HCl}/(p_{H_2}^{1/2} p_{Cl_2}^{1/2}) = X_{HCl}/(X_{H_2}^{1/2} X_{Cl_2}^{1/2}); \quad (7)$$

$$K_{p2} = p_{H_2O}/(p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}) = X_{H_2O}/(X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} p^{1/2}); \quad (8)$$

- Modele de bilanţ de masă (tabelul 1) ;
- Relaţii pentru calculul valorilor numerice ale constantelor de echilibru :

$$\ln K_{p1} = 3,6673 - 0,4438 \ln T + (10982,0/T) + 2,6558\ 10^{-4}T - 0,3512\ 10^{-7}T^2 ; \quad (9)$$

$$\ln K_{p2} = -11,6305 - 1,2689 \ln T + (34027,0/T) + 5,5449\ 10^{-5}T + 0,7205\ 10^{-4}T^2 \quad (10)$$

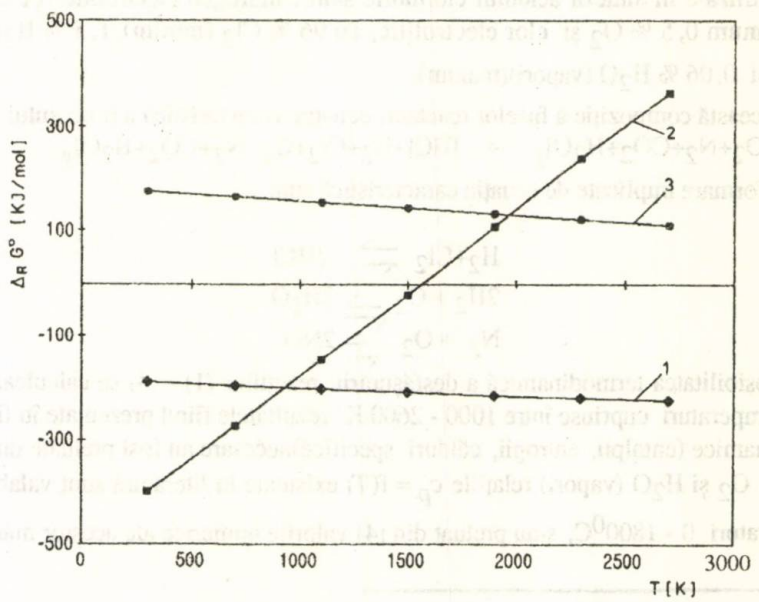


Fig. 1. Variaţia entalpiei libere de reacţie cu temperatura

Tabelul 1

MODELE PRIMARE DE BILANŢ DE MASĂ

Materiale intrate			Materiale ieşite		
Comp.	mol/h	Fr. molare	Comp.	Ecuaţii de bilanţ mol/h	Fr. molare
H_2	$n^\circ_{H_2}$	$X^\circ_{H_2}$	HCl	$n_{HCl}=2n^\circ_{[]g}X^\circ_{Cl_2}\eta_{Cl_2}$	$X_{HCl}=\frac{2X^\circ_{Cl_2}\eta_{Cl_2}}{1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}$
Cl_2	$n^\circ_{Cl_2}$	$X^\circ_{Cl_2}$	H_2	$n_{H_2}=n^\circ_{[]g}(X^\circ_{H_2}-X^\circ_{Cl_2}\eta_{Cl_2}-2X^\circ_{O_2}\eta_{O_2})$	$X_{H_2}=\frac{X^\circ_{H_2}-X^\circ_{Cl_2}\eta_{Cl_2}-2X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}{1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}$
O_2	$n^\circ_{O_2}$	$X^\circ_{O_2}$	Cl_2	$n_{Cl_2}=n^\circ_{[]g}X^\circ_{Cl_2}(1-\eta_{Cl_2})$	$X_{Cl_2}=\frac{X^\circ_{Cl_2}(1-\eta_{Cl_2})}{1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}$
$H_2O_{(v)}$	$n^\circ_{H_2O(v)}$	$X^\circ_{H_2O(v)}$	O_2	$n_{O_2}=n^\circ_{[]g}X^\circ_{O_2}(1-\eta_{O_2})$	$X_{O_2}=\frac{X^\circ_{O_2}(1-\eta_{O_2})}{1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}$
inert	n°_A	X°_A	$H_2O(v)$	$n_{H_2O}=n^\circ_{[]g}(2X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}+X^\circ_{H_2O})$	$X_{H_2O}=\frac{2X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}+X^\circ_{H_2O}}{1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}$
			inert	$n_A=n^\circ_{[]g}X^\circ_A$	$X_A=\frac{X^\circ_A}{1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2}}$
				$n_{[]g}=n^\circ_{[]g}(1-X^\circ_{O_2}\eta_{O_2})$	

Sistemul de ecuaţii (7) - (10), împreună cu modelele de bilanţ de masă, s-a rezolvat pe calculator pentru următoarele domenii de variaţie a parametrilor : T = 1200 - 2600 K, p = 1 - 1,5 atm,

$$\dot{X}^0_{H_2}=0,8-1,4;\ \dot{X}^0_{O_2}=0,001-0,006 \text{ şi } \dot{X}^0_A=0,01-0,02$$

$$(\dot{X}^0_{H_2}=n^0_{H_2}/n^0_{Cl_2},\ \dot{X}^0_{O_2}=n^0_{O_2}/n^0_{Cl_2},\ \dot{X}^0_A=n^0_A/n^0_{Cl_2})$$

Rezultatele obţinute sunt prezentate în figurile 2 şi 3 şi în tabelul 2

Tabelul 2

INFLUENŢA INERTELOR ASUPRA GRADULUI DE TRANSFORMARE η_{Cl_2}

T, K	$\dot{X}^0_A$	η_{Cl_2}
2200	0,010	0,99923
	0,012	0,99918
	0,014	0,99912
	0,016	0,99905
	0,018	0,99898
	0,020	0,99886
2400	0,010	0,99820
	0,012	0,99808
	0,014	0,99795
	0,016	0,99779
	0,018	0,99761
	0,020	0,99740

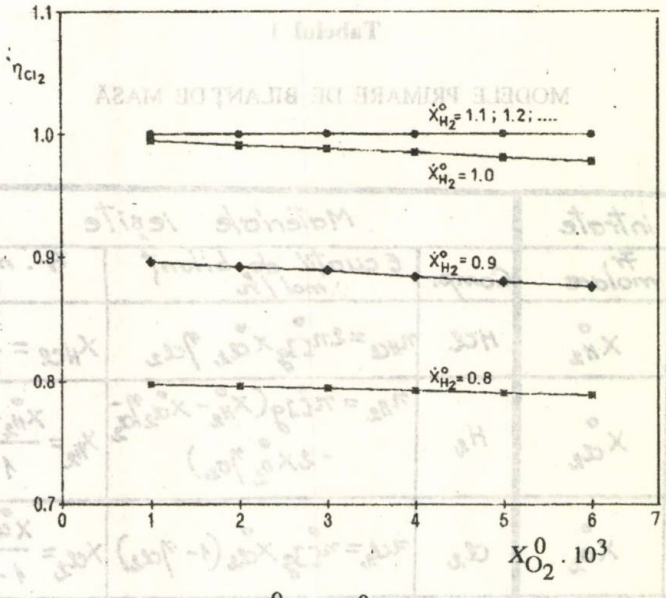
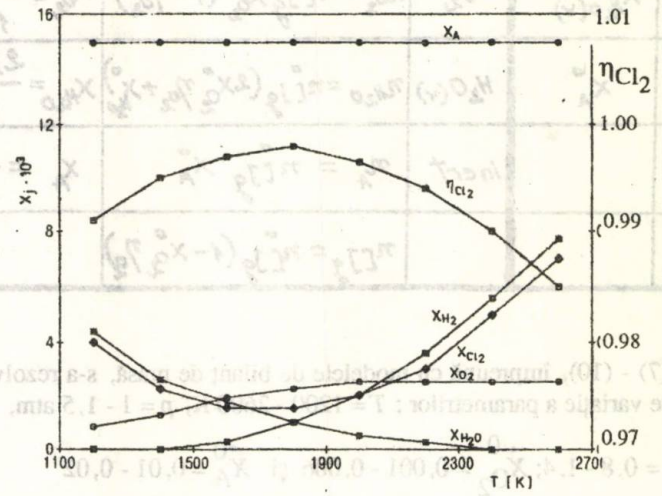


Fig.2. Influenţa mărimilor $\dot{X}^0_{H_2}$ şi $\dot{X}^0_{O_2}$ asupra η_{Cl_2} la T= 2500 K.



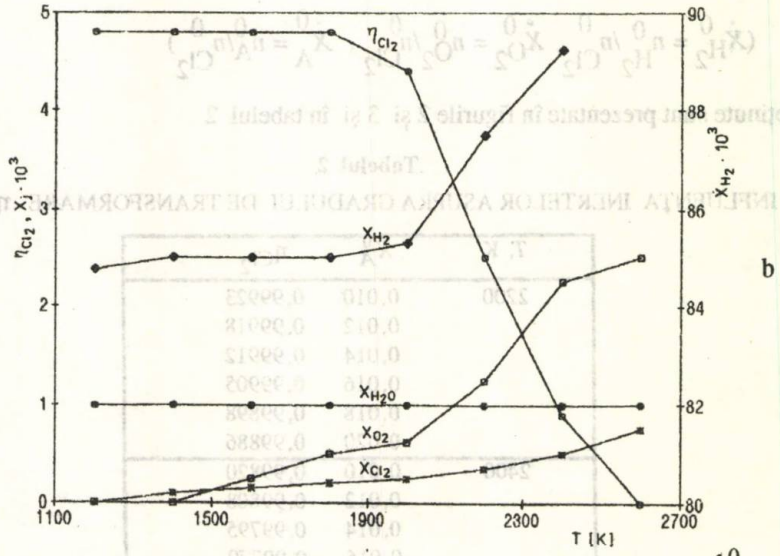


Fig.3. Influenţa temperaturii asupra concentraţiei de echilibru a produselor de reacţie la $\dot{X}^0_{O_2} = 0,005$:
a) $\dot{X}^0_{H_2} = 1$; *b)* $\dot{X}^0_{H_2} = 1,2$

Variaţia procentuală a concentraţiei produselor de reacţie (ΔX_j) şi a gradului de transformare a clorului ($\Delta\eta_{Cl_2}$) funcţie de temperatură, $\dot{X}^0_{H_2}$ şi $\dot{X}^0_{O_2}$, faţă de o valoare de referinţă a mărimii $\dot{X}^0_{O_2} = 0,005$, se calculează cu relaţiile :

$$\Delta\eta_{Cl_2} = \frac{\eta Cl_2(\dot{X}^0_{O_2}) - \eta Cl_2(0,005)}{\eta Cl_2(\dot{X}^0_{O_2})} \cdot 100 \qquad (11)$$

$$\Delta X_j = \frac{X_j(\dot{X}^0_{O_2}) - X_j(0,005)}{X_j(\dot{X}^0_{O_2})} \cdot 100 \qquad (12)$$

Rezultatele sunt prezentate în figurile 4 şi 5.

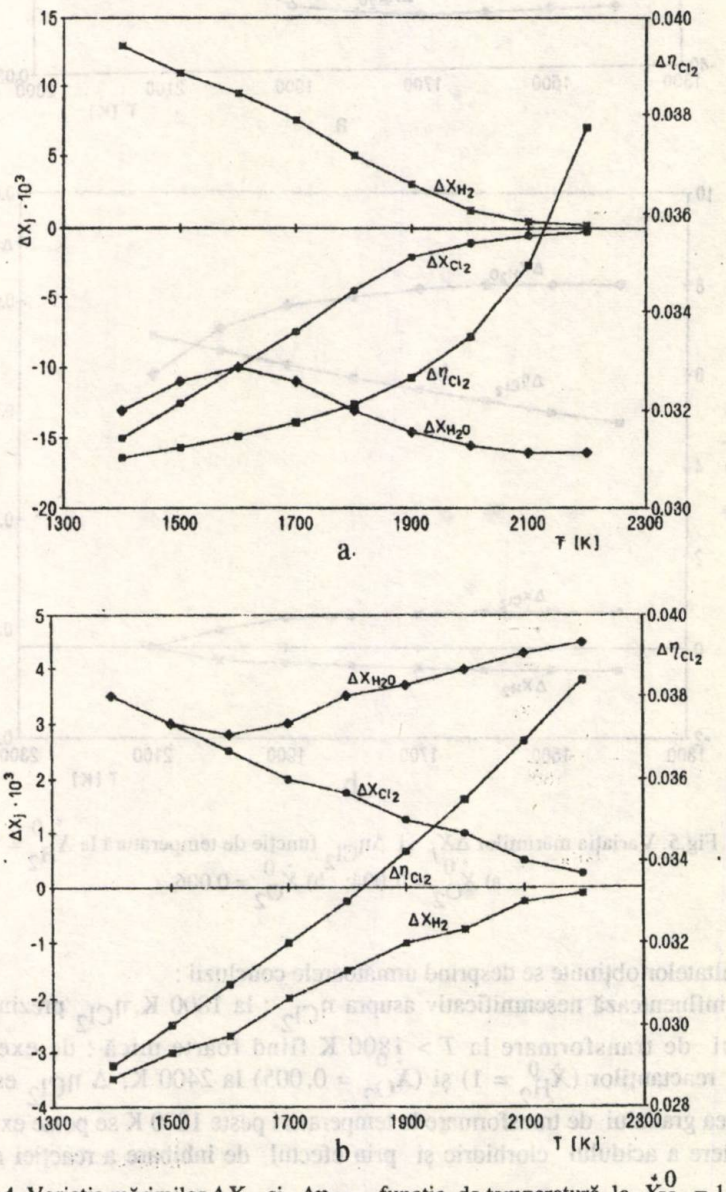


Fig.4. Variaţia mărimilor ΔX_j şi $\Delta\eta_{Cl_2}$, funcţie de temperatură la $\dot{X}^0_{H_2} = 1$:
a) $\dot{X}^0_{O_2} = 0,004$; *b)* $\dot{X}^0_{O_2} = 0,006$

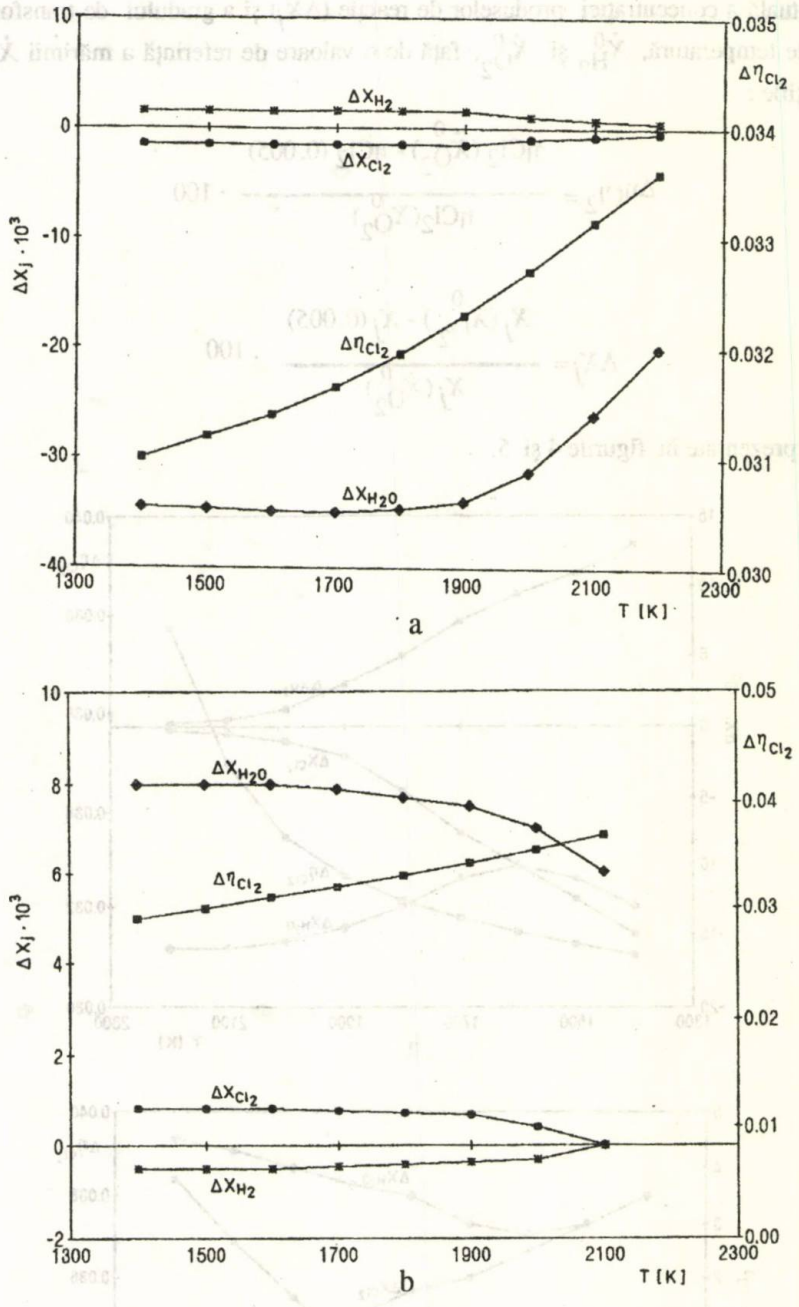


Fig.5. Variaţia mărimilor ΔX_j şi $\Delta\eta_{Cl_2}$ funcţie de temperatură la $\dot{X}^0_{H_2} = 1,2$:
a) $\dot{X}^0_{O_2} = 0,004$; b) $\dot{X}^0_{O_2} = 0.006$

Din analiza rezultatelor obţinute se desprind următoarele concluzii :

- Temperatura influenţează nesemnificativ asupra η_{Cl_2} ; la 1800 K, η_{Cl_2} prezintă o valoare maximă, scăderea gradului de transformare la $T > 1800$ K fiind foarte mică : de exemplu, pentru raport stoichiometric al reactanţilor ($\dot{X}^0_{H_2} = 1$) şi ($\dot{X}^0_{O_2} = 0,005$) la 2400 K, $\Delta\eta_{Cl_2}$ este de -0,98% faţă de T=1800 K. Scăderea gradului de transformare la temperaturi peste 1800 K se poate explica prin desfăşurarea reacţiei de disociere a acidului clorhidric şi prin efectul de inhibare a reacţiei radicalice provocat de oxigen.

- Excesul de hidrogen influenţează favorabil asupra gradului de transformare a clorului. Pentru $\dot{X}^0_{H_2} > 1$,

- Creşterea conţinutului de inerte (CO_2, N_2) determină micşorarea nesemnificativă a gradului de transformare η_{Cl_2}; de exemplu : la 2400 K, creşterea conţinutului de inerte de la $\dot{X}_A^0 = 0,01$ la $\dot{X}_A^0 = 0,02$ determină micşorarea gradului de transformare de la $\eta_{Cl_2} = 0,9982$ la $\eta_{Cl_2} = 0,9974$.

- Creşterea conţinutului de oxigen de la $\dot{X}_{O_2}^0 = 0,001$ la $\dot{X}_{O_2}^0 = 0,006$ determină micşorarea nesemnificativă a gradului de transformare; pentru $\dot{X}_{H_2}^0 \geq 1$, η_{Cl_2} tinde către valoarea 1, indiferent de conţinutul de oxigen.

Ca urmare a acestor concluzii s-au folosit pentru procesul de sinteză a acidului clorhidric, cu aceleaşi rezultate, modele mai simple : s-a considerat $n_{O_2} = 0$ şi $\eta_{O_2} = 1$ (în ipoteza că masa de reacţie finală n-ar conţine practic oxigen) sau, s-a reluat calculul considerând numai reacţia (1). Un astfel de model simplificat va fi prezentat şi discutat într-un viitor articol, alături de algoritmi de conducere ce utilizează acest model.

Concluzii

În vederea stabilirii unui model matematic, care să descrie cantitativ procesul de sinteză a acidului clorhidric, model utilizabil pentru introducerea calculatorului de proces, s-au tratat cele mai importante aspecte de inginerie chimică.

S-au elaborat modele de bilanţ de masă şi modelul matematic pentru analiza desfăşurării la echilibru a procesului.

Prin rezolvarea pe calculator a modelului de echilibru şi prelucrarea datelor obţinute s-au desprins cele mai importante concluzii privind influenţa temperaturii şi compoziţiei masei de reacţie iniţiale asupra gradului de transformare la echilibru.

Notaţii

c_{pi} - căldura specifică la presiune constantă a componentului *i*, J/mol K ;

$\Delta_R G^0$ - variaţia entalpiei libere de reacţie, J/mol ;

n_i^0 - fluxul molar iniţial al componentului *i*, mol/h ;

n_i - fluxul molar al componentului *i*, la ieşire din reactor. mol/h;

X_i^0 - fracţia molară iniţială a componentului *i* ;

X_i - fracţia molară a componentului *i*, la ieşire ;

$\dot{X}_i^0 = n_i^0 / n_{Cl_2}^0$

η_i - gradul de transformare a componentului *i*, % ;

K_p - constanta de echilibru, exprimată prin presiuni parţiale;

p - presiune, atm ;

T - temperatura, K ;

Indici

i - HCl, H_2, Cl_2, O_2, H_2O, A(inerte);

j - produse de reacţie.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. şi LEONTE C., Tehnologia substanţelor anorganice, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972
2. BESKOV, S.D., Calcule tehnochimice, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1970
3. LANDOLT - BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. Chemie. Astronomie. Geophysik und Technik, Springer - Verlag, 1961
4. ***, Manualul inginerului chimist, Ed.Tehnică, Bucureşti, vol. II, 1952
5. NIAC, G., VOICULESCU, V., BALDEA, I. şi PREDA, M., Formule, tabele, probleme de chimie-fizică, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1984

Intrat în redacţie : 15 X 1991

GEORGETA CHIRIAC
MARIANA NIŢĂ
COCUŢA PANDELE
ELENA VOICU

Analiza gaz cromatografică a metil, dimetil şi trimetil fenolilor

C.Z.: 545. 844

A method for the gas chromatographic analysis of the phenolic type derivatives resulting from phenol alkylation with methanol, on a capillary column, is presented.
By this method 13 methyl phenolic compounds can be qualitalively and quantitatively determined.

Derivaţii de tip fenolic, respectiv metil, dimetil şi trimetil fenolii sunt compuşi ce rezultă în procesul de alchilare a fenolului cu metanol. Stabilirea compoziţiei chimice a acestor compuşi derivă din necesitatea folosirii lor ca antioxidanţi ai poliolefinelor.

Pentru determinarea cantitativă a compuşilor de tip fenolic, metodele analitice cele mai utilizate sunt cele cromatografice cum ar fi: cromatografia de gaze [1-9], cromatografia de lichide de înaltă performanţă [10,12] şi cromatografia pe strat subţire [13,14].

Scopul acestei lucrări a constat în stabilirea unei metode gaz-cromatografice (GC) pentru determinarea compuşilor metil, dimetil şi trimetil fenoli, rezultaţi alături de anisol în reacţia de alchilare a fenolului cu metanol în prezenţa unui catalizator zeolitic. S-a folosit o coloană capilară de sticlă acoperită cu o fază staţionară semipolară de tip polipropilen glicol (UCOM.L.B. 550.X).

Partea experimentală

Aparatură.

S-a utilizat un gaz cromatograf Chromotron cu programator de temperatură model G.CHF tip 18.3 şi cu detector de ionizare în flacără.
Reactivii utilizaţi au fost de provenienţă Marck sau indigeni şi au avut puritatea analitică corespunzătoare.

Condiţii de lucru

Separarea gaz-cromatografică a compuşilor de tip fenolic, metil, dimetil şi trimetil, ce rezultă în procesul de alchilare a fenolului cu metanol, a fost realizată în condiţiile de lucru prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
CONDIŢII DE LUCRU FOLOSITE PENTRU DETERMINAREA G.C. A METIL, DIMETIL ŞI TRIMETIL FENOLILOR

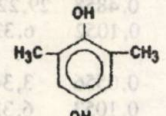
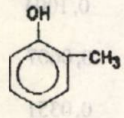
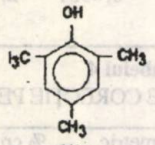
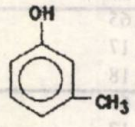
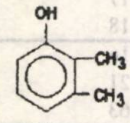
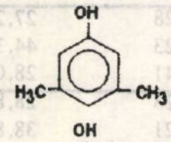
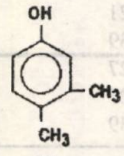
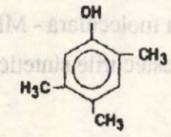
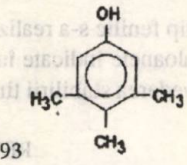
Coloană cromatograf *L*, m; Ø mm; *FS*	Temperatura coloanei, °C	Temperatura injector detector, °C	Gaz purtător *R*
36 0,3	iniţial 120		H_2
UCON.L.B 550 X	programat 6°/min până la 190	205, 205	1,5 1:100

Observaţii
L - lungimea coloanei capilare;Ø - diametrul coloanei; *F S* - faza staţionară; *D* - debitul gazului purtător prin coloană, ml/min; *R* - raportul de divizare a probei

Ing. GEORGETA CHIRIAC, ing. MARIANA NIŢĂ, ing. COCUŢA PANDELE şi ing. ELENA VOICU, ICECHIM - Secţia Cercetare - Brazi

Tabelul 2

FORMULE DE STRUCTURĂ, PARAMETRII FIZICI AI METILFENOLILOR IN ORDINEA ELUȚIEI CROMATOGRAFICE

Nr. crt.	Denumirea compusului	Formula structurală	M.M	T.f ^oC
1.	Metanol	CH_3-OH	32,04	64,70
2.	Anisol (metil, fenil, eter)		108,13	193,80
3.	2,6 xilenol (2,6 dimetil-fenol)		123,14	212,00
4.	Fenol		94,11	182,20
5.	o-crezol (2 metil fenol)		108,14	191,03
6.	2,4,6 xilenol (2,4,6 trimetil fenol)		138,14	220,60
7.	p-crezol (4 metil fenol)		108,14	201,94
8.	m-crezol (3 metil fenol)		108,14	202,23
9.	2,3 xilenol (2,3 dimetil fenol)		123,14	218,00
10.	3,5 xilenol (3,5 dimetil fenol)		123,14	219,50
11.	3,4 xilenol (3,4 dimeţil fenol)		122,17	227,00
12.	2,4,5 xilenol (2,4,5 trimetil fenol)		138,14	235,20
13.	3,4,5 xilenol (3,4,5 trimetil fenol)		138,14	251,91

Tabelul 3

COMPOZIŢIA PROCENTUALĂ A AMESTECURILOR SINTETICE

Component	Timpi de retenţie	Amestec sintetic I			II			III		
		g	% gravimetric	% cromatografic	g	% gravimetric	% cromatografic	g	% gravimetric	% cromatografic
metanol	94	0,1758	11,60	6,21	0,1780	10,70	4,85	0,1804	10,74	4,29
anisol	153	0,0945	6,24	7,37	0,0963	5,79	6,14	0,0968	5,76	6,67
2,6 xilenol	453	0,1300	8,58	9,62	0,1332	8,01	8,92	0,1369	8,15	8,79
fenol	483	0,4863	32,13	36,19	0,4858	29,22	32,51	0,4850	28,86	32,49
o-crezol	5516	0,1020	6,73	7,10	0,1052	6,33	6,57	0,1050	6,25	8,22
2,4,6 xilenol	589	0,0470	3,10	3,11	0,0556	3,34	3,57	0,0546	3,25	3,39
p-crezol	600	0,1042	6,88	6,82	0,1053	6,33	7,45	0,1109	6,6	7,27
m-crezol	608	0,079	5,22	5,59	0,1034	6,22	7,18	0,1118	6,65	6,68
2,3 xilenol	709	0,0874	5,77	5,43	0,0903	5,43	5,42	0,0898	5,34	5,48
3,5 xilenol	752	0,1190	7,86	7,45	0,1135	6,83	6,82	0,1100	6,55	6,77
3,4 xilenol	798	-	-		0,1004	6,04	5,85	0,1015	6,04	5,02
2,4,5 xilenol	843	0,0520	3,43	2,75	0,0607	3,65	3,29	0,0629	3,74	3,46
3,4,5 xilenol	1080	0,0375	2,46	2,34	0,0351	2,11	1,39	0,0347	2,06	1,25

Tabelul 4

VALORILE FACTORULUI DE CORECŢIE PENTRU METANOL

Amestecuri sintetice	Componente	gr.	% gravimetric	% cromatografic	Factori de corecţie	Factori de corecţie (medie)
I	Metanol	0,2015	50,43	24,750		
	Anisol	0,1981	49,57	75,390	2,03	
II	Metanol	0,0990	24,65	8,842		
	Toluen	0,1011	25,17	37,138	2,78	
	Anisol	0,2016	50,18	54,019		
III	Metanol	0,099	24,65	9,639		
	Toluen	0,1011	25,17	38,190	2,55	2,25
	Anisol	0,2020	50,18	52,190		
IV	Metanol	0,2490	50,16	25,299		
	Toluen	0,0904	18,21	33,420	1,98	
	Anisol	0,1570	31,63	41,310		
V	Metanol	0,2962	58,28	27,270		
	Toluen	0,1028	20,23	44,310	2,13	
	Anisol	0,1092	21,41	28,00		
VI	Metanol	0,2959	58,28	28,820		
	Toluen	0,1031	20,21	38,840	2,02	
	Anisol	0,1090	21,39	32,390		
VII	Metanol	0,1027	58,27	30,350		
	Toluen	0,1089	20,23	37,010	1,92	
	Anisol	0,1092	21,39	32,620		

Formulele de structură şi unii parametri fizici (masa moleculară - MM, temperatura de fierbere în ^{o}C - T_f) ai compuşilor din care au fost alcătuite amestecurile sintetice sunt redaţi în tabelul 2.

Modul de lucru

Analiza gaz-cromatografică a compuşilor de tip fenilic s-a realizat în condiţiile indicate în tabelul 1.

S-au preparat trei amestecuri sintetice din etaloanele indicate în tabelul 2 de compoziţie asemănătoare cu a probelor obţinute în procesul de alchilare, în vederea stabilirii timpilor de reţinere şi a compoziţiei.

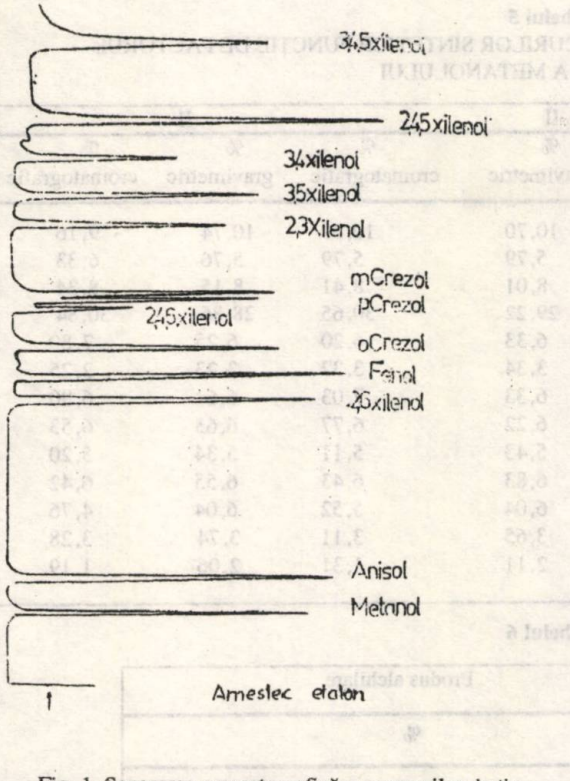


Fig. 1. Separarea cromatografică a compuşilor de tip fenolic studiaţi

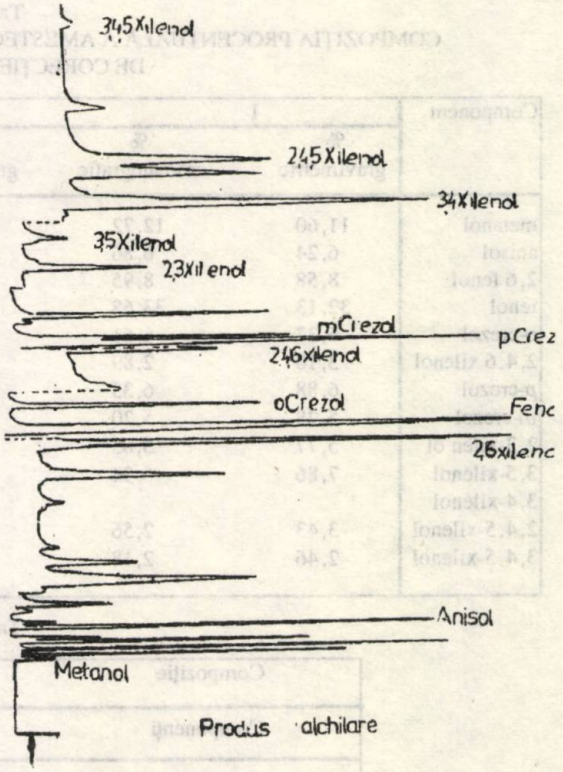


Fig. 2. Separarea cromatografică a produselor obţinute în procesul de alchilare a fenolului cu metanol

Amestecurile au fost analizate gaz-cromatografic în condiţiile menţionate în tabelul 2.

In tabelul 3 s-a prezentat comparativ compoziţia gravimetrică şi cromatografică a celor trei amestecuri sintetice.

Comparând rezultatele se observă că pentru compuşii unei serii omoloage formate din: anisol, 2,6 xilenol, fenol, o-crezol, 2,4,5 xilenol şi 3,4,5 xilenol, valorile procentuale cromatografice se apropie de valorile procentuale gravimetrice, însă pentru metanol este necesar aplicarea unui factor de corecţie.

In vederea determinării factorului de corecţie pentru metanol s-au preparat şapte amestecuri sintetice din două şi respectiv trei etaloane (tabelul 4).

Amestecurile sintetice au fost analizate gaz-cromatografic în condiţiile indicate în tabelul 1.

Valoarea medie a factorului de corecţie pentru metanol a fost prezentată în tabelul 4.

Verificarea factorului de corecţie pentru metanol, pentru cele trei amestecuri sintetice au fost prezentate în tabelul 5.

In figura 1 se prezintă separarea cromatografică a compuşilor de tip fenolic studiaţi.

Compoziţia procentuală cromatografică a unei probe obţinute în procesul de alchilare, analizată în condiţii identice cu cele ale amestecurilor sintetice (tabelul 1) a fost prezentată în tabelul 6.

In figura 2 se prezintă separarea cromatografică a produselor obţinute în procesul de alchilare.

Rezultate şi discuţii

Analiza gaz cromatografică efectuată în condiţiile indicate în tabelul 1 duce la concluzia că eluţia compuşilor decurge în ordinea crescătoare a punctelor de fierbere (fig.1). S-a realizat separarea cromatografică a izomerilor para şi meta crezol, care au masă moleculară identică 108,14 şi temperaturi de fierbere foarte apropiate 201,94^{o}C şi respectiv 202,23^{o}C, separarea fiind dificilă în condiţiile folosirii de coloane convenţionale [15].

Prin aplicarea factorului de corecţie al metanolului determinat experimental (tabelul 4) se observă că valorile procentuale cromatografice ale compuşilor se apropie de cele gravimetrice (tabelul 5).

Tabelul 5

COMPOZIŢIA PROCENTUALĂ A AMESTECURILOR SINTETICE FUNCŢIE DE FACTORUL DE CORECŢIE A METANOLULUI

Component	I		II		II	
	% gravimetric	% cromatografic	% gravimetric	% cromatografic	% gravimetric	% cromatografic
metanol	11,60	12,72	10,70	10,30	10,74	9,16
anisol	6,24	6,86	5,79	5,79	5,76	6,33
2,6 fenol	8,58	8,95	8,01	8,41	8,15	8,34
fenol	32,13	33,68	29,22	30,65	28,86	30,84
o-crezol	6,37	6,61	6,33	6,20	6,25	7,80
2,4,6 xilenol	3,10	2,89	3,34	3,37	3,23	2,25
p-crezol	6,88	6,35	6,33	7,03	6,6	6,90
m-crezol	5,28	5,20	6,22	6,77	6,65	6,53
2,3-xilen ol	5,77	5,05	5,43	5,11	5,34	5,20
3,5-xilenol	7,86	6,94	6,83	6,43	6,55	6,42
3,4-xilenol			6,04	5,52	6,04	4,76
2,4,5-xilenol	3,43	2,56	3,65	3,11	3,74	3,28
3,4,5-xilenol	2,46	2,18	2,11	1,31	2,06	1,19

Tabelul 6

Compoziţie	Produs alchilare
Componenţi	%
metanol	0,38
anisol	3,94
2,6 xilenol	0,93
fenol	55,77
o-crezol	10,63
2,4,6 xilenol	0,36
p-crezol	10,53
m-crezol	4,39
2,3 xilenol	0,93
3,5 xilenol	0,38
3,4 xilenol	0,99
2,4,5 xilenol	0,67
3,4,5 xilenol	0,04
Σ x	10,05

Concluzii

Metoda gaz-cromatografică propusă permite separarea izomerilor para şi meta crezol, şi determinarea cantitativă a compuşilor de tip metil, dimetil şi trimetil fenoli, rezultaţi în procesul de alchilare a fenolului cu metanol.

Durata unei analize pentru separarea celor 13 componenţi, a fost de aproximativ 15 min. Picurile obţinute sunt simetrice neprezentând cozi.

Bibliografie

1. ROBERT, F.BRADY, J. Chromatog., **93**, 1974, p. 375
2. DIETZ, J. Chromatog.Sci., **10**, 1972, p. 423
3. PETRIK, A.I., Metody Anal. Kontrolya Kauch.Prod.Khim. Promosti, nr. 5, 1978, p. 1
4. BABINA, K., Metody Anal.Kontrolya. Proizdov. Prom., 1977, p. 15
5. BHATTACHARYEE, A., J. Chromatogr. **136**, nr.2, 1977, p. 328
6. SMELKOVA, M.G. şi DOSTIJENYA, H., Nauki neftechim. proiz., 1975, p. 53
7. CRESPI, A., Riv.Combust. 1976, **30**, nr. 3, p. 82

8. ZOWALL, H., Chem. Anal., **26**, nr. 1-2, 1983, p. 141
9. CULEA, M., Rev. Chim., (Bucureşti), **34**, nr. 10, 1983, p. 912
10. MASKARINEK, M.P., J. Chromatogr., **261**, nr. 2, 1983, p. 245
11. BURTSCHER, E., J. Chromatogr., **252**, 1982, p.167
12. TAKAUCHI, J. Chromatogr., **240**, nr. 1, 1982, p. 51
13. SRIVASTUA, S.P., J.Lig.Chromatogr., **5**, nr. 6, 1982, 1081
14. THIELEMANN, H., Pharmazie, **33**, nr. 2-3, 1978, p. 127
15. SASSENBERG, W., Z. Anal.Chem., **184**, 1961, p. 423

Intrat în redacţie: 4VI 1991

recenzii

***Advances in low temperature plasma chemistry, technology, applications, vol. 3. **Progrese în chimia plasmei la temperaturi joase, tehnologie, aplicaţii**. Editor H.V.Boenig, Ed. Tehnic Publishing Co. Inc. Lancaster - Basel, 1991, 274 p.

Volumul cuprinde o selecţie de 18 articole, care reprezintă contribuţia unor redutabili specialişti în domeniul plasmochimiei din mai multe ţări, la care şi-au adus o contribuţie şi specialiştii din ţara noastră. Lucrările cuprind o arie mai mare de preocupări din acest domeniu şi se referă la următoarele: H. Jianfang, X. Meiyun, G. Shujin, L. Heli, G. Ying, C. Siqing şi H. Mingyan: - Un studiu privind modificarea suprafeţei PEJD (polietilenă de joasă densitate) cu plasmă de temperatură joasă; T. Hirotsu - Polimerizarea cu plasmă Graft a monomerilor hidrofilici; W.Yan, J. Chen şi L.Lu: - Structura şi proprietăţile copolimerului de viniltrimetilsilan cu benzen, stiren şi hexafluoropropilenă; C.I. Simionescu, F. Deneş, S. Manolache şi C. Badea: - Sinteza polimerilor de tip poliacetilenă în condiţii de plasmă cu densitate medie; S. Mournet, F. Arefi, P. Moutazer - Rahmati, M. Goldman şi J. Amouroux: - Fluorurarea filmelor polimerice cu plasmă în nonechilibru şi presiune atmosferică, evoluţia umidităţii şi a proprietăţilor adezive; F. Tchoubineh, S. Moudin, F. Arefi şi J. Amourous: - Formarea de filme semiconductive subţiri pe diferite substraturi şi polimerizarea cu descărcare incandescentă a compuşilor organometalici; T. Abraham şi I. Wylie: - Utilizarea faţetelor reactive ascuţite multiorizontale cu aplicaţii în procedeele de fabricare a semiconductorilor; S. Mitura şi S. Has: - Adeziunea filmelor subţiri de carbon dur; S. Mujin, H. Baorong şi D. Youxian: Tratamentul continuu al suprafeţei fibrelor carbon cu plasmă rece; I. Lyn:- Sisteme fără curgere în cinetica chimică cu plasmă; L. Wronski: - Spectrul de energie a producerii ionilor în cădere catodică a surselor de ioni; S. Komatsu şi Y. Moriyoshi: Mecanismul creşterii şi morfologiei filmelor de bor la depunerea chimică a vaporilor în plasmă ridicată din B_2H_6 + He (+H_2); L.J.Wan şi K.H. Kuo: - Efectele distanţei dintre sursa de împăştiere şi probă în film cu ioni de plasmă; A. Heilmann, G. Kampfrath şi C. Hamaun: - Obţinerea filmelor compozite din polimeri cu metale cu ajutorul plasmei şi proprietăţile electrice şi optice; T. Wierzchon, J. Michalski şi T. Karpinski: - Formarea şi structura produselor compozite subţiri din oţel şi tratamentul termochimic cu plasmă; L. Wan: - Studiile TEM şi caracterizarea în secţiune încrucişată a filmelor de TiN şi (Ti Al) N cu ioni de platină; M. Milosavlijevici, N. Bibice, I.H.Wilson, M. Stoianovici şi D. Perusko: - Proprietăţile barierei de difuziune a filmelor subţiri depuse prin depunerea W Ti şi TiN; R. Rarosa şi E. Reszke:- Aplicarea microundelor plasmatroanelor în chimie şi tehnologie.

Lucrarea, prin domeniile pe care le tratează, este utilă specialiştilor care lucrează în domeniul plasmei (cercetători din fizică, chimie, metalurgie etc).

C. - A. COCIAŞU

MICHAELA SIDORENCU

Rezultatele testului de difuziune a hidrogenului atomic în probe piritizate şi nepiritizate de oţel carbon G52/28, expuse în mediu de H_2S

C.Z.: 542.63

The introductory part presents several data concerning the H_2S corrosion activity and the anti-corrosion protection method by pyrite treatment. The diffusion test described below was meant at rendering evident this passivation method efficiency. The next chapters present the experimental devices as well as testing parameters. The experimental results are presented in a diagram. Following their analysis, the conclusions presented in the final chapter were drawn, confirming the efficiency of this passivation method by pyrite treatment of the steels exposed to H_2S corrosive medium; the method was worked out and experimented by I.C.S.I. - Rm. Vâlcea ("G" Works).

În urma reacţiei chimice de coroziune dintre hidrogenul sulfurat (H_2S) şi oţelul cu care vine în contact, se formează polisulfuri de fier şi hidrogen atomic. Forma generală a reacţiei, care are loc, este următoarea : [1]

$$xFe + H_2S \rightarrow FexS + 2H \text{ (difuzabil)} \quad (1)$$

Sulfurile formate au proprietăţi specifice, care depind de raportul de combinare dintre Fe şi S, precum şi de structura lor cristalină. Acestea apar sub formă de peliculă pe suprafaţa utilajului sau conductei, care vine în contact cu mediul coroziv. Analiza acestor pelicule a pus în evidenţă existenţa în compoziţia lor a următoarelor tipuri de sulfuri de fier [2, 3].

Tipul sulfurii	Formula chimică	Structura cristalină
Makinavită	Fe (1 + x) S	Tetragonală
Sulfură de fier cubică	FeS	cubică
Troilita	FeS	hexagonală
Pirotită	Fe (1 - x) S	hexagonală monoclinică
Greigită	Fe_3S_4	cubică
Marcasită	FeS_2	ortorombică
Pirită	FeS_2	cubică

Studii experimentale au demonstrat faptul că solubilitatea acestor sulfuri diferă şi variază în funcţie de temperatură. În graficul din figura 1 se poate urmări modul în care variază solubilitatea a cinci dintre cele

Ing. fiz. MICHAELA SIDORENCU, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice - Râmnicu-Vâlcea

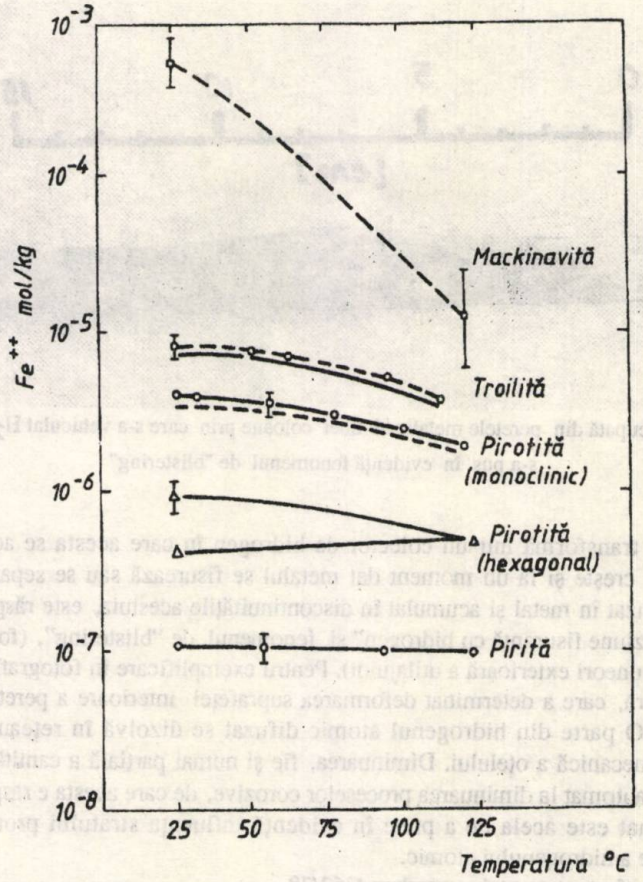


Fig.1. Solubilitatea sulfurilor de fier la presiunea de 18 bar. Săgeţile la pirotita hexagonală arată direcţia schimbării de temperatură

şapte sulfuri de fier cunoscute în funcţie de temperatură [2]. Se constată că pirita are cea mai redusă solubilitate ($10^{-7}Fe^{++}$ mol/kg la 25^0C).

De asemenea variaţia ei în funcţie de temperatură este nesemnificativă.

Studii efectuate în laborator au demonstrat faptul că pirita se formează într-un strat uniform compact şi aderent, ceea ce-i conferă proprietăţi protectoare deosebite. Asemănător se comportă şi pirotita, a cărei solubilitate este de 10^{-6} Fe^{++} mol/kg la 25^0C.

O altă constatare rezultată în urma studiilor experimentale este aceea că, în timp, are loc transformarea dintr-o fază în alta a tipurilor de sulfuri de fier. Sensul de evoluţie este în general [2]:

Makinavită → pirotită → pirită

Prezenţa lor cantitativă la un moment dat este în funcţie de o serie de parametri, dintre care primează temperatura, concentraţia de H_2S, puritatea mediului de lucru, timpul de expunere.

Pe baza acestor date s-au căutat şi găsit condiţiile optime de temperatură, presiune, concentraţie de H_2S, în care se formează prioritar pirita. În cadrul Uzinei "G" (I.C.S.I.) s-a pus la punct şi s-a omologat o metodă eficientă de pasivare a pereţilor interiori ai utilajelor, care vin în contact cu mediul coroziv de H_2S, prin piritizarea acestora.

Testul descris în lucrarea de faţă îşi propune să studieze modul în care stratul pasivant de pirită influenţează difuziunea hidrogenului atomic rezultat în urma reacţiei chimice de coroziune (1). Hidrogenul sulfurat se comportă ca un catalizator, care împiedică recombinarea hidrogenului atomic format, în hidrogen molecular. Acesta va difuza în metal, putând să se combine în molecule în momentul în care întâlneşte o discontinuitate macroscopică(stratificări, incluziuni metalice, sulfuri etc.) sau microscopică(dislocaţii, limita dintre grăunţi etc.). Hidrogenul molecular format nu mai poate părăsi locul de combinare, având volum mult mai mare.

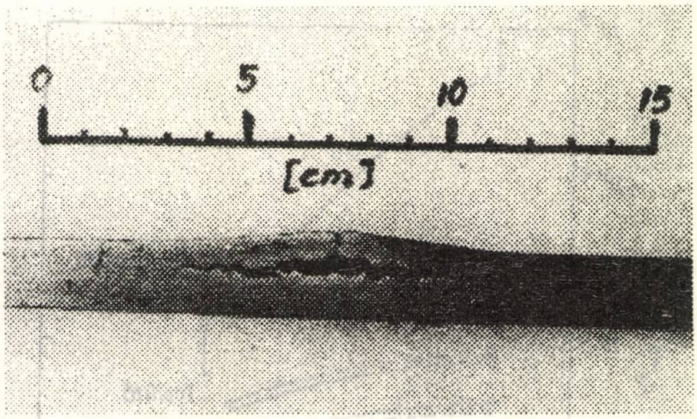


Fig.2. Probă fisurată, decupată din peretele metalic al unei coloane prin care s-a vehiculat H_2S şi pe interiorul căreia s-a pus în evidenţă fenomenul de "blistering"

Discontinuitatea se transformă într-un colector de hidrogen în care acesta se acumulează permanent. Presiunea de hidrogen creşte şi la un moment dat metalul se fisurează sau se separă în straturi distincte. Hidrogenul atomic difuzat în metal şi acumulat în discontinuităţile acestuia, este răspunzător de degradarea materialului prin "coroziune fisurantă cu hidrogen" şi fenomenul de "blistering", (formarea de umflături pe suprafaţa interioară şi uneori exterioară a utilajului). Pentru exemplificare în fotografia din figura 2 se poate vedea o astfel de fisură, care a determinat deformarea suprafeţei interioare a peretelui metalic din care a fost decupată proba. O parte din hidrogenul atomic difuzat se dizolvă în reţeaua cristalină a fierului diminuând rezistenţa mecanică a oţelului. Diminuarea, fie şi numai parţială a cantităţii de hidrogen atomic difuzat în metal, duce automat la diminuarea proceselor corozive, de care acesta e răspunzător.
Scopul testului efectuat este acela de a pune în evidenţă influenţa stratului protector de pirită asupra procesului de difuziune a hidrogenului atomic.

Experimentările s-au efectuat pe oţel carbon G52/28.

Dispozitivele de experimentare

Pornind de la ideea acumulării hidrogenului difuzat printr-un perete metalic, s-a proiectat şi realizat un dispozitiv de testare [4].

Acesta permite captarea hidrogenului difuzat şi pune în evidenţă creşterea cantităţii difuzate.

Dispozitivul este prezentat în figura 3. Este compus dintr-o tijă de fixare, confecţionată din oţel W1.4571 în care s-a executat un canal cu $\emptyset = 2$ mm pentru dirijarea hidrogenului difuzat spre un manometru. Pe această tijă s-a sudat o manta de 0,6 mm grosime executată din oţel G52/28. Între tijă şi manta este un spaţiu de 0,0125 mm, spaţiu în care se va acumula hidrogenul difuzat. Partea superioară a tijei este prevăzută cu o flanşă de fixare pe recipientul cu H_2S, având totodată posibilitatea montării unui manometru pentru indicarea presiunii de hidrogen difuzat.

Experimentările au cuprins două etape distincte şi anume :

A) piritizarea unui dispozitiv de testare a difuziunii;

B) montarea simultană a două dispozitive (unul piritizat şi unul nepiritizat) pe un traseu de H_2S gaz şi expunerea lor timp de 106 zile.

A) Piritizarea dispozitivului de testare a difuziunii s-a făcut folosind o butelie special concepută pentru a permite realizarea parametrilor de piritizare. Aceasta este dotată cu manometru, termometru, ştuţuri pentru introducerea apei şi a gazului (H_2S). Încălzirea şi menţinerea buteliei la temperatura de piritizare s-a făcut cu abur.

B) În vederea expunerii simultane a două dispozitive în mediul stabilit pentru testare, s-a proiectat şi realizat un tronson de ţeavă demontabil. S-a executat din oţel W1.4571 şi a fost prevăzut cu suporturi pentru montarea dispozitivelor, suport pentru manometru, teacă pentru montarea unui termometru. Tronsonul de ţeavă, echipat cu cele două dispozitive de testare, manometru şi termometru, a fost montat pe un traseu de gaz din cadrul instalaţiei de schimb izotopic biterm.

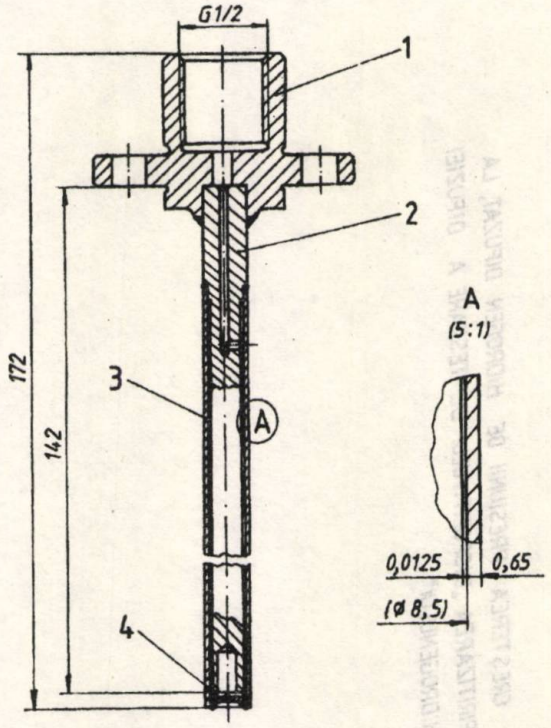


Fig.3. Dispozitiv pentru testare coroziune : *1* - flanşa de fixare; *2* - tijă; *3* - tub; *4* - dop

Parametrii de testare şi rezultate experimentale

Piritizarea dispozitivului de testare

Prima etapă a experimentului a impus piritizarea dispozitivului de testare, considerat ca referinţă. Piritizarea s-a făcut într-o butelie special concepută, prevăzută cu accesoriile necesare realizării condiţiilor de piritizare. S-au menţinut constanţi parametrii de piritizare, în conformitate cu Brevetul nr.90382/23.11.1989 referitor la "Procedeu şi instalaţie pentru formarea unei depuneri protectoare cu conţinut ridicat de pirită în instalaţiile de schimb izotopic biterm".

La manometrul montat pe dispozitivul de testare s-a citit periodic presiunea hidrogenului difuzat prin peretele metalic.

Cu valorile obţinute s-a întocmit graficul din figura 4.

Pentru primele 6 zile de expunere s-au trecut grafic toate valorile citite, iar pentru următoarele 24 zile valorile zilnice medii ale presiunii. Aceasta pentru a pune mai bine în evidenţă creşterea neuniformă a presiunii de hidrogen difuzat, care a avut loc cu precădere în primele 6 zile de expunere.

Din analiza datelor şi a graficului se constată o creştere în salturi a presiunii hidrogenului difuzat, urmate de paliere în care aceasta rămâne neschimbată. Cele mai mari salturi au avut loc în primele două ore de expunere (de la 0 bari la 0,7 bari) şi în intervalul 80 ÷ 100 ore de expunere (de la 1,0 bari la 2,0 bari). Se constată de asemenea că pe măsură ce piritizarea se apropie de final, palierele, în care presiunea se menţine constantă, sunt din ce în ce mai mari. Ţinând cont de cele prezentate, referitor la evoluţia sulfurilor de fier, se pot asocia salturile de presiune cu fazele de sulfuri de fier, care se formează succesiv până la faza finală şi anume pirita.

S-au pus în evidenţă opt astfel de salturi (şi opt paliere), care ar putea fi determinate de formarea următoarelor tipuri de sulfuri de fier (fig.3).

I - FeS(1-x) - makinavita (tetragonală);
II - FeS - sulfura de fier cubică;
III - FeS - troilita (hexagonală);
IV - Fe_3S_4 - greigita (cubică);
V - Fe(1-x)S - pirotita (hexagonală);
VI - Fe(1-x)S - pirotita (monoclinică);

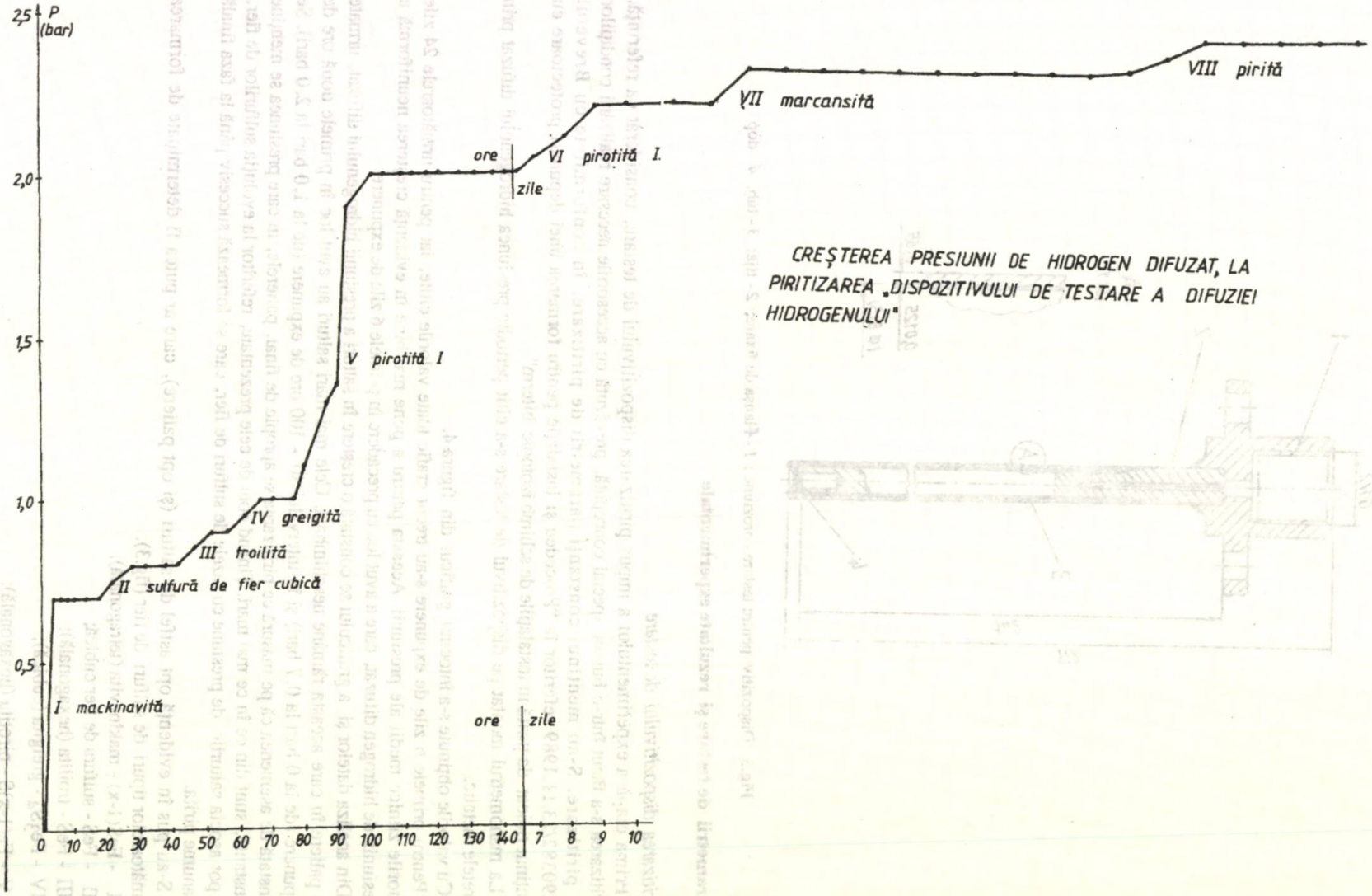


Fig.4. Testare difuziune hidrogen

VII - FeS_2 - marcasita (ortorombică);

VIII - FeS_2 - pirita(cubică).

Se constată că ultimul salt de presiune asociat fazei de pirită are loc după 25-26 zile de expunere.

Urmărirea şi înregistrarea creşterii presiunii de hidrogen difuzat poate da informaţii asupra fazei în care se află procesul de piritizare.

Expunerea dispozitivelor de testare în mediu de H_2S gaz

În vederea studierii influenţei stratului de pirită asupra procesului de difuziune a hidrogenului atomic prin pereţii metalici s-au montat pe un traseu de H_2S gaz, două dispozitive de testare identice constructiv, din care unul piritizat.

Mediul de expunere a avut următoarea compoziţie :

aer = 1,36 %; CO_2 = urme; H_2S = 98,63%.

Parametrii de expunere (valori medii au fost următorii : presiune H_2S =15,0 bari; temperatura = 85^0C; debit H_2S = 170 m^3/h.

Creşterea presiunii de hidrogen atomic difuzat prin mantaua dispozitivelor de testare, s-a urmărit pe două manometre identice montate pe acestea. Cu valorile citite periodic, s-au trasat graficele din figura 5 în care, pentru primele 6 zile de expunere s-au trecut presiunile citite din 4 în 4 ore. Pentru următoarele 100 zile de expunere (testul a durat 106 zile) s-au reprezentat grafic mediile presiunilor pe o zi de expunere.

Se constată următoarele :

1. Dispozitiv piritizat

a) În primele 10 zile de expunere nu s-a semnalat o creştere a presiunii, deci difuziunea de hidrogen a fost nesemnificativă;

b) În intervalul 11-47 zile de expunere presiunea a crescut intermitent până la 0, 65 bari. Din ziua a 47-a de expunere şi până la terminarea acestei etape a testului presiunea a rămas neschimbată.

2. Dispozitiv nepiritizat

a) În primele 48 ore de expunere, presiunea a crescut la valoarea de 1,5bari. Exceptând două paliere de 4h la 0,9 bari , respectiv 12 h la 1,4 bari, creşterea a fost continuă.

b) În intervalul 2-36 zile de expunere presiunea rămâne neschimbată şi anume 1,5 bari.

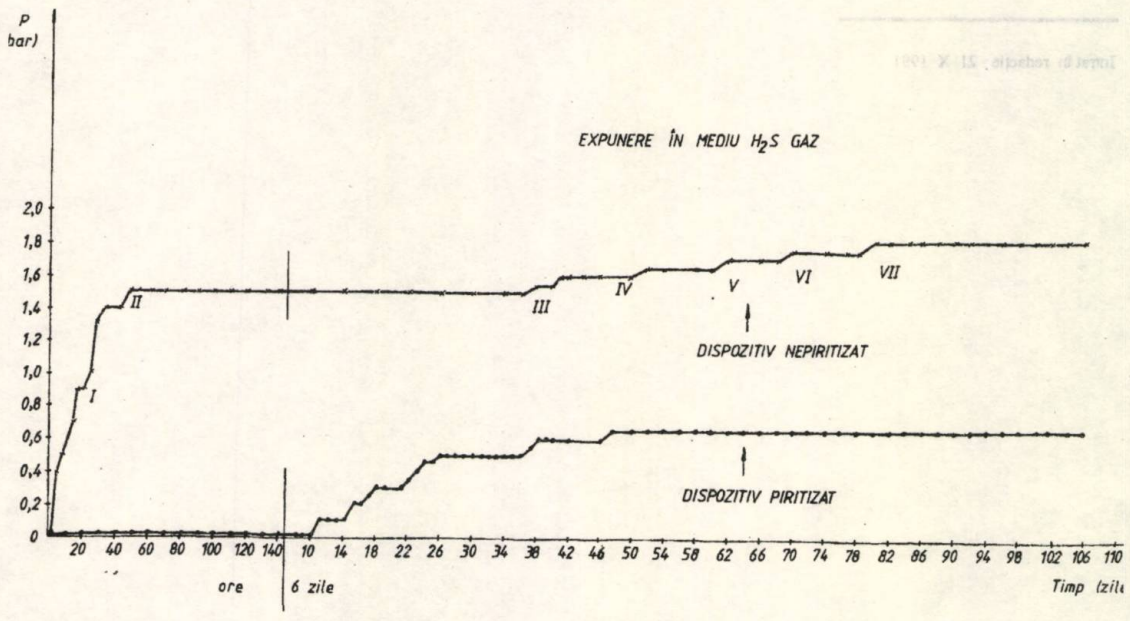


Fig.5. Testare difuziune hidrogen

c) În intervalul 37 - 78 zile de expunere se înregistrează o nouă creştere a presiunii de la 1,5 bari la 1,8 bari. Creşterea se face în salturi şi anume 7 salturi şi respectiv 7 paliere. Odată atinsă valoarea de 1,8 bari, aceasta rămâne neschimbată până la terminarea testului.

Din cele două grafice prezentate comparativ în figura 5 reiese clar diferenţa dintre cantitatea de hidrogen difuzat prin pereţii metalici ai celor două tuburi. La terminarea testării diferenţa de presiune înregistrată la cele două manometre a fost de 1,15 bari (presiunile sunt în raport de aproximativ 1/3). S-a pus astfel în evidenţă influenţa stratului pasivant de pirită asupra cantităţii de hidrogen difuzată prin peretele metalic al dispozitivului de testare. De asemenea este confirmată creşterea în salturi a presiunii hidrogenului difuzat, fapt pus în evidenţă în prima parte a experimentărilor.

Concluzii

În urma efectuării testelor de urmărire a difuziunii hidrogenului atomic în condiţiile descrise în capitolele anterioare se fac câteva constatări interesante :

a. Creşterea presiunii hidrogenului atomic difuzat se face în salturi, care pot fi asociate diferitelor faze de sulfuri de fier în formare.

b. S-a pus în evidenţă diminuarea cantităţii de hidrogen atomic difuzat datorită prezenţei stratului pasivant de pirită. O consecinţă directă a acestui fapt este diminuarea proceselor corozive determinate de hidrogenul atomic difuzat în metal, ceea ce duce la prelungirea perioadei de funcţionare în siguranţă a utilajelor prin care se vehiculează H_2S.

c. Raportul dintre cantitatea de hidrogen atomic difuzat prin proba protejată prin depunerea stratului pasivant de pirită şi cantitatea de hidrogen atomic prin proba nepiritizată este de ~ 1/3.

Prin aceste testări este încă o dată confirmată eficienţa metodei de pasivare prin piritizare a oţelurilor în mediu coroziv de hidrogen sulfurat, metodă pusă la punct şi experimentată la Uzina "G" Rm.Vâlcea (I.C.S.I.).

Bibliografie

1. *** -Canadian Chemical Processing, februarie 1977 iunie 1978
2. TAWARI, R.H. şi WALLACE, G., - The Solubility of Iron Sulphides and their Role in Mass Transport in Girdler - Sulphide Heavy Water Plants
3. *** Br.Corros J., **10**, nr.3, 1975
4. *** Kontrol Corrosion Inhibitors for Petroleum Refiners - Petrolite Corporation, Tetrolite Division.

Intrat în redacţie : 21 X 1991

Biotehnologie

Fosile biochimice III

Existenţa legăturii peptidice în forma sa actuală (-CO →NH-), ca rezultat al unui proces acilant al funcţiunii -NH_2 este, aşa cum deja am arătat, etapa următoare (şi deci calitativ superioară în procesul evolutiv) procesului acilant al funcţiunii - OH. Cu. alte cuvinte de la L_E la L_P prin înlocuirea funcţiunii - OH prin funcţiunea -NH_2. Acest curs al evenimentelor pare să fie, în linii mari, corect. Imaginea însă ar trebui corectată (completată) cu un anumit proces paralel interferent. Este vorba, în edificarea structurilor polimerice din biosisteme, despre legătura poliaminică, o legătură nu în totalitate abandonată de evoluţie şi pe care încă o regăsim în unii compuşi. În această privinţă putem afirma că situaţiile cele mai semnificative sunt două. Prima şi care face obiectul imediat al acestei discuţii, este situaţia compuşilor din categoria fosilelor biochimice, compuşi cu o foarte restrânsă reprezentare şi care se menţin în circumstanţe metabolice absolut particulare. O a doua situaţie este situaţia compuşilor care şi-au menţinut nu numai structura poliaminică dar şi un anumit rol fiziologic bine definit, actual şi pentru care (cel puţin în stadiul actual al cunoştinţelor noastre) nu se întrevede posibilitatea abandonării printr-un proces evolutiv. Deşi nu fac obiectul direct al discuţiei noastre aceşti compuşi vor fi menţionaţi deoarece ei ilustrază existenţa şi menţinerea (e drept foarte limitată) unui principiu al polimerismului aminic. Este amintirea momentului când evoluţia a încredinţat azotului (mai precis NH_3) preluarea sarcinii încatenării unităţilor structurale elementare. În acel moment, după o logică ce ni se pare normală (dar pe care nu întotdeauna am putea-o demonstra ca fiind aşa) prima tentativă de manifestare a potenţialului de încatenare a fost nu acilarea ci alchilarea. Dacă în privinţa acilării, termenul este folosit în sensul său propriu, în ceea ce priveşte celălalt termen, alchilarea, în această discuţie îl folosim în accepţiunea de rezultat final. Asupra mecanismului formării legăturilor C-N din această clasă de compuşi ar fi necesară o discuţie separată care să includă în mod obligatoriu o tratare paralelă a fenomenului chimic şi a celui biochimic. Cu alte cuvinte s-ar impune o tratare evolutivă a chestiunii, urmărind căile şi principiile restrângerii ansamblului proprietăţilor chimice la acelea care s-au dovedit biocompatibile. În prezent cele două procese (alchilare-acilare) au o legătură indiscutabilă, ceea ce face cu atât mai necesară o separaţie conceptuală prin prisma direcţiilor de evoluţie a reactivităţilor chimice în biosisteme. Există prin urmare în prezent un mecanism bine stabilit de formare a unor compuşi poliaminici şi cărora le sunt asociate funcţiuni fiziologice fundamentale privind materialul genetic. Este vorba despre spermidină H_2NH-$(CH_2)_3$-NH-$(CH_2)_4$-NH_2 şi despre spermina: H_2N-$(CH_2)_3$-NH-$(CH_2)_4$-NH-$(CH_2)_3$-NH_2, compuşi în care încatenarea se face prin legături -NH-. Ambii compuşi sunt derivaţi ai putresceinei H_2N-$(CH_2)_4$-NH_2 care provine din agmatină H_2N-$(CH_2)_4$-NH-C(NH)-NH_2 prin eliminarea hidrolitică de uree (H_2N-CO-NH_2). Agmatina se formează printr-un proces decarboxilativ din arginină. Tot la putresceină se ajunge pornind de la citrulină. Ar fi de reţinut că formarea din citrulină reprezintă o variantă deoarece aceasta, spre deosebire de arginină, nu este un aminoacid codificabil. Ceva mai mult, nici în metabolismul acizilor nucleici nu joacă citrulina vreun rol. Se cunosc histone bogate în arginină dar nici unele bogate în citrulină. Probabil că acest fapt şi explică (cel puţin în parte) trecerea argininei(spre deosebire de citrulină) în categoria aminoacizilor codificabili. Este momentul să mai remarcăm şi faptul că arginina este unul dintre aminoacizii care sunt suspecţi de a fi fost la baza codului genetic primitiv, atunci când a fost selecţionat un număr de aminoacizi mult mai restrâns. Cu alte cuvinte este vorba despre o cale metabolică de o vechime foarte mare, ceea ce favorizează presupunerea noastră asupra existenţei unei tentative primare de a realiza încatenarea prin legături -NH-. În aceeaşi ordine de idei, a vechimii mecanismelor, reţinem şi faptul că în afară de histonele bogate în arginină există şi histone bogate în lizină (care de asemenea este un aminoacid codificabil). Cu toate acestea de la lizină nu a pornit o cale metabolică îndreptată spre sinteza poliaminică, deşi diamina corespunzătoare, cadaverina, H_2N-$(CH_3)_5$-NH_2, este cunoscută şi se formează după acelaşi mecanism decarboxilativ. Apreciem că în această situaţie ne găsim în faţa unei alegeri.De asemenea semnalăm prezenţa unui anumit paradox : legarea prin funcţiunea -NH- este expresia unei tendinţe primare de evoluţie în timp ce sinteza compuşilor la care ne-am referit(în speţă putresceina) ca la unităţi structurale decurge din direcţia unor compuşi elaboraţi, cu structuri complexe şi reprezintă un proces catabolic (de simplificare). Este reţinută deci modalitatea genuină de încatenare, însă unităţile structurale se realizează cu mijloace actuale pornind tocmai de la compuşi a căror structură se realizează cu un efort apreciabil. În mod aparent este o cale ocolitoare, neeconomică. Dacă nu ar fi existat cele amintite mai sus putea să apară ca normală întrebarea : de ce nu se practică procesul direct ? Din punct de vedere al metabolismului actual se pot pune desigur şi alte întrebări . Există însă în afara acestor compuşi, care comportă conotaţii metabolice cu iz paleobiochimic şi compuşi care sunt în mod autentic fosile biochimice păstrătoare ale acestui tip de legătură (-HN-). Şi în această situaţie am selecţionat spre ilustrare două tipuri de compuşi care se găsesc în figura 1.

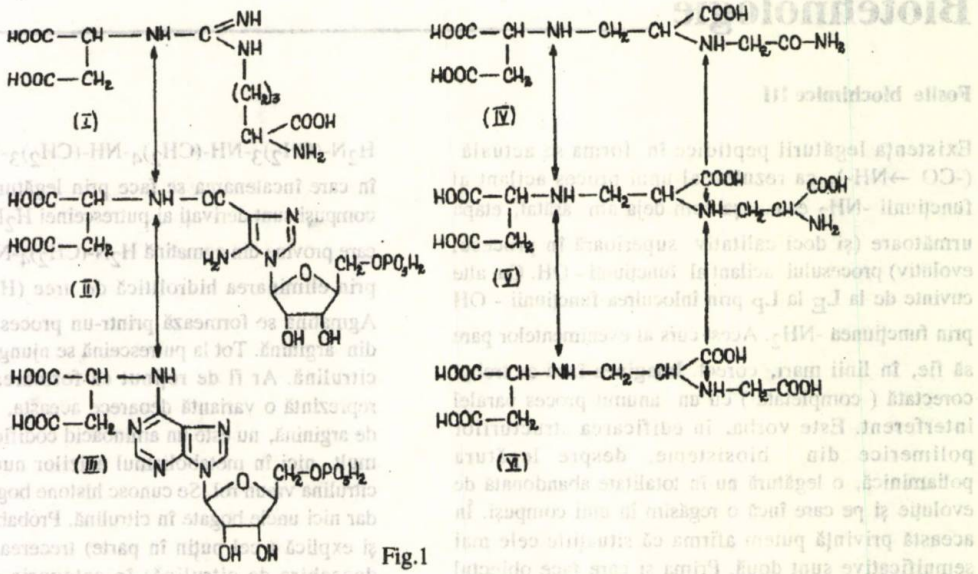


Fig.1

Compuşii sunt în ordinea prezentării lor : succinil-arginina, (I); succinil -(1-carboxi,2-amino imidazol nucleotidul),(II): succinil - N-fosfoadenozina: (III); (IV),licomarasmina, produsă de *Fusarium lycopersicum*; (V), aspergilomarasmina A, produsă de *Aspergillus oryzae* şi *flavus* şi (VI), aspergilomarasmina B, produsă de *Aspergillus oryzae* şi *flavus*.Primul compus, succinil-arginina este un binecunoscut intermediar al ciclului Krebs-ureogen. In această situaţie este vorba despre un proces aminativ în care donorul de amoniac este acidul aspartic. Acidul aspartic se va scinda ulterior însă ca produs ternar(C,H,O) adică sub formă de acid fumaric. De altfel este bine cunoscută şi enzima care poate realiza şi procesul aminării acidului fumaric prin adiţia NH_3 la legătura dublă. În mod special cu referire strictă la această reacţie trebuie observat faptul că adiţia amoniacului conduce la acid aspartic indiferent de atomul de carbon care fixează grupa NH_2 şi de cel care fixează atomul -H. O asemenea lipsă de specificitate este pe deplin compatibilă cu acele condiţiuni informaţionale caracteristice începuturilor metabolismului. Situaţia chiar sugerează o anumită linie de trecere de la metabolismul acizilor graşi(evident ne referim la termenii inferiori şi care deci nu îşi merită numele de "graşi") la metabolismul α - aminoacizilor printr-o reacţie de adiţie a NH_3 la R-CH=CH-COOH (trans) aşa cum am mai spus şi în alt loc [1].

Insistăm asupra caracterului arhaic al procesului prin care se formează succinil-arginina, deoarece procesul reprezintă într-un anumit fel un act opţional. Spunând aceasta avem în vedere faptul că este vorba de acidul aspartic implicat, ca şi acidul glutamic, în metabolismul azotului. Se putea alege calea aminării tot prin acid aspartic însă folosind ca donor amida acestui acid. Soluţia însă a fost respinsă. Şi nici glutamina nu a fost considerată ca potrivită. Înţelegem deci că soluţia aminării printr-una din cele două amide(asparagină sau glutamină) a fost eliminată. Insistăm asupra acestei alegeri făcute de biosisteme, deoarece nu numai acizii aspartic şi glutamic, dar şi amidele lor, respectiv asparagina şi glutamina, sunt individualităţi biochimice bine stabilite şi consacrate de la începuturile proceselor chimice în biosisteme. Toţi 4 aminoacizii sunt entităţii reţinute de codul genetic. În privinţa preferinţei arătate de procesele de aminare, acidului aspartic faţă de omologul său superior acidul glutamic-opinăm că acest fapt se datorează simetriei derivatului etilenic(ne referim la acidul fumaric). În cazul acidului glutamic acidul n-penten dioic rezultat la dezaminare ar fi condus la adiţia NH_3, la refacerea aminoacidului, la două posibilităţi. Una ar fi fost formarea aminoacidului (adică acidul glutamic). A doua ar fi fost formarea β- aminoacidului N_2H -$CH(CH_2$-$COOH)_2$. Este normal că în situaţia în care biosistemul nu putea dirija procesul numai în sensul formării α -derivatului, să prefere substratul care nu admitea altă variantă. Din acest punct de vedere apreciem că această aminare este un proces fosil prin care se realizează legătura cu începuturile spirei Lynen. Tot ca pe un proces de început, menţinut prin importanţa metabolismului în care a intrat (metabolismul acizilor nucleici) trebuie privită şi aminarea aspartică a inozinei la adenină vizibilă în cazul compusului (III). Ca o curiozitate (aparentă) interesantă este compusul (II) aflat pe calea metabolică a sintezei nucleului pirimidinic al purinei. Şi în această situaţie şi exact la acelaşi atom de carbon se produce aminarea aspartică după exact acelaşi model. Putem spune că atomul de carbon carboxilic al aminoacidului imidazolic fosfoglicozilat din formula (II) primeşte două aminări aspartice succesive, una cu funcţie de elongaţie catenară pentru realizarea ciclului şi o a doua pentru definitivarea substituentului final. În fine, facem remarca, pe care o socotim importantă, că aceste aminări aspartice sunt o caracteristică a metabolismului purinic. În cazul pirimidinelor lucrurile decurg cu totul altfel. Astfel, de exemplu în cazul pirimidinelor se cunoaşte numai cazul invers, adică al dezaminării atât în cazul nuclozidelor cât şi al nucleotidelor , procesul

funcţionează doar în sensul : citozină -NH_3 = uracil.

Aceste procese aminative apreciem că sunt dintre cele mai vechi în biochimie şi de aceea nu ne surprinde faptul că intermediarul lor, acidul aspartic, este angajat în structura următorilor trei compuşi: licomarasmina, (IV);aspergilomarasmina A,(V) şi aspergilomarasmina B,(VI). Ca şi în cazul primilor trei compuşi legătura diaminică (-NH-) este evidenţiată în figura 1 printr-o axă realizată de săgeţi amficefale. Compuşii sunt din aceeaşi categorie, având acelaşi rol fiziologic, adică produc veştejirea frunzelor tomatelor infectate cu fungii care produc aceşti compuşi. Este vorba prin urmare de intermediarii chimici ai agresiunii fungice contra unor plante superioare. Este deosebit de interesant faptul că aceşti compuşi sunt produşi de fungi care au şi capacitatea de a produce substanţe stimulative pentru creşterea plantelor verzi. Cu alte cuvinte suntem în faţa unei întregi panoplii de arme cu care aceşti fungi sunt în măsură să manevreze metabolismul plantelor superioare. Un veritabil act de cunoaştere a fiziologiei gazdei. Sau mai modest exprimat : un potenţial bioinformaţional deosebit de puternic. În fine revenind la problema concretă a structurii acestor compuşi în care aminoacizii componenţi sunt încatenaţi prin legătură aminică am face o primă observaţie că, dacă exprimăm cifric structura lor prin numărul de atomi de carbon ai aminoacizilor componenţi, s-ar obţine formulele: 4/3/2 pentru compusul (IV),4/4/3 pentru compusul (V) şi 4/3/2 pentru compusul (VI). Cu alte cuvinte ultimii doi compuşi diferă la aminoacizii 2 şi 3 printr-o grupă CH_2. Deci un interesant caz de omologie. Totuşi fenomenul cel mai interesant rămâne acest tip special de legătură care, spre deosebire de cele prezentate până acum, adică cea esterică - L_E şi cea peptidică L_P, care erau acilante,este o legătură alchilantă (în raport cu gruparea -NH_2). Pentru moment este dificil de stabilit un anumit sens de elongaţie a acestui ciudat tip de peptide. Tentaţia firească ar fi să considerăm radicalul aspartil începutul procesului, dar nu există nici un argument că "peptidul" format din aminoacizii 2 şi 3 nu ar fi adiţionat acid fumaric la grupa -NH_2 formând compusul final . De asemenea interesant este faptul că la construcţia acestor "peptide" participă numai α - aminoacizii dar care contractează numai legături aminice $\alpha - \beta$ şi $\alpha - \gamma$, adică evitând categoric ceva care s-ar apropia de L_P (această fiind α-α). De asemenea în afara acizilor aspartic şi aminoacetic(glicocolul) care sunt aminoacizi proteici, la structura acestor compuşi participă şi acizi α,β- diaminopropanoic (β- amino-alanina) şi α,γ - diamino-butanoic(α-amino-γ-amino-butiric). Aceştia din urmă sunt de asemenea α-aminoacizi deci (cel puţin parţial) proteici, dar care nu au fost reţinuţi de codul genetic drept termeni codificabili.

Raportul de omologie dintre ei (diferă printr-o grupă CH_2), precum şi faptul că intră în componenţa a doi produşi de sinteză ai aceloraşi fungi(*Aspergillus oryzae* şi *flavus*) sugerează deosebit de insistent faptul că acest tip structural (cu o grupă -NH_2 substituentă a carbonului celui mai îndepărtat de gruparea -COOH) este sintetizat pe o cale proprie caracteristică metabolismului acestor biosisteme foarte îndeaproape înrudite. Deosebit de interesant este felul în care se produce această alchilare a grupei -NH_2 prin care se formează această legătură aminică. În orice caz această linie evolutivă (a încatenării aminice), pe care am mai întâlnit-o, dar în altă formă şi la poliamine, este în mod cert una de început, repede abandonat şi păstrată în aceşti foarte rari compuşi, datorită utilizării sale antibiotice. În acest fel se face o separaţie metabolică şi ca mijloace de realizare(tip de legătură) între compuşii cu finalităţi fiziologice normale şi cei cu rol antibiotic(de agresiune dirijată). Există însă între fosilele biochimice, aşa cum am mai arăta [2] şi termeni care prin structura lor se pot recunoaşte ca precursori ai unor molecule organice cu un rol fiziologic foarte proeminent O asemenea situaţie (precum şi altele) se poate observa în figura 2.

Compuşii prezentaţi în figura 2 sunt în ordine : (VII), dezoxilapacol, găsit în *Tectona grandis*; (VII'), lopachenol sau lopachenonă, găsit în *Tectona leucoxylon* şi *Paratectona peroba* şi *abla*; (VIII), lomatiol, găsit în *Lomalia longifolia* şi *ilicifolia*; (IX), lapacol, găsită în *Tecoma leucoxylon* (lemn) şi *araliacea, Paratecoma peroba, Avicennia officinalis* şi *Tabebuia avellaneae*; compusul (X) este binecunoscuta vitamina K_2; compuşii (XI), (XII),(XIII) şi (XIV) sunt citochinine; (XV), nebularina, găsită în ciuperca Agaricus nebularis (XVI), galegina şi (XVII), hidroxigalegina, au fost găsite în *Galega officinalis* (XVIII), sferofizina a fost găsită în *Sphaerophysa sascula* şi *Eremosparton ftaccidum*; (XVIII), este arginina, iar (XIX), izopropil amina a fost găsită în specii de *Spiraea* şi *Crataegus*, în *Sambucus nigra*, *Secale cornutum, Boletus edulis* şi *Phalus impudicus*.

Considerând compuşii(VII), (VIII), (IX) şi (X) este imposibil să nu se observe faptul că este vorba de momentul de început al apropierii a două linii metabolice : sinteza naftochinonelor şi sinteza derivaţilor izoprenici. Cu mare probabilitate sinteza naftochinonică decurge pe calea acetogeninică şi trece în mod indiscutabil prin etapa 1,4 dihidroxinaftalinei.

În acest sens ar pleda şi plasamentul radicalului i-pentenil(izoprenil).Trecând peste faptul vizibil că este una dintre grefările cele mai comune (ca şi cum s-ar produce o adiţie 1,4 a izoprenului cu dispunere centrifugă a extremităţii ramificate) este de remarcat plasamentul acestui radical. Acest plasament este absolut caracteristic pentru un anumit mecanism de reacţie dacă ţinem seama de adevăratul intermediar al acestei alchilări, respectiv izopentenil pirofosfatul $H_2O_3POPO(OH)O\text{-}CH_2\text{-}CH{=}C(CH_3)_2$.

Căci în mod natural carbocationul format la scindarea heterolitică a legăturii C-O, va ataca poziţia orto(în raport cu atomul de carbon purtător de -OH) ca fiind mai bogată în electroni. Ceea ce ţinem să subliniem este faptul că prezentarea acestor compuşi surprinde

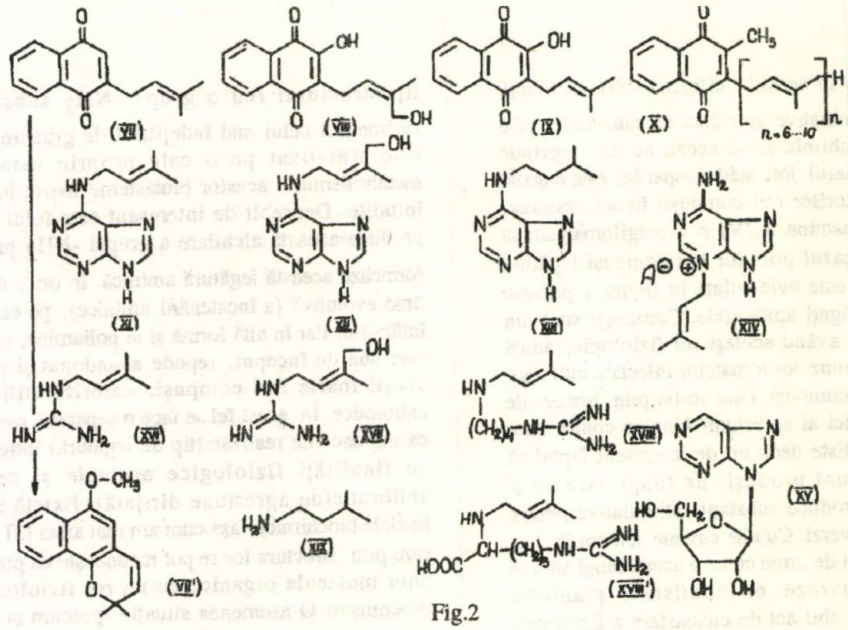


Fig.2

momentul în care a început drumul spre formarea vitaminei K şi că acest drum este aşa cum se vede la confluenţa metabolismului naftochinonic cu cel izoprenic.

Însăşi existenţa vitaminei K în forma unor derivaţi cu grade variabile de izoprenilare ne îndreptăţeşte să considerăm aceşti compuşi ca începutul procesului de formare a metabolismului vitaminei K. De asemenea în cazul compuşilor(VIII) şi (IX) hidroxilarea, iar în cazul compusului (X) metilarea, sunt procese ulterioare dacă nu izoprenilării, cel puţin formării derivatului 1,4 dihidroxilic al naftalinei. Interesantă la compusul (VIII) catena HO izopentenilică, dar nu este vorba de o raritate. Aşa cum am văzut metabolismul aminoacidic arhaic include şi el uneori asemenea model structural. Această serie de compuşi pe care îi putem considera fosile biochimice în calitatea lor de strămoşi ai vitaminei K_2, mai sunt interesanţi şi prin aceea că aşa cum se întâmplă la începuturile oricărui proces evolutiv, conservă şovăielile alegerii. În acest sens legătura compuşilor (VII) şi (VII') ni se pare elocventă. Compusul (VII) nu putea apare decât prin oxidarea compusului fenolic respectiv. De altfel conversia reciprocă $Q \rightleftarrows HQ$ (Q=chinonă, HQ = hidrochinonă) este raţiunea fiziologică a existenţei acestor compuşi. Prin trecerea la compusul(VII') se realizează materializarea unei a doua direcţii metabolice: formarea comuşilor de tip tocoferolic. Această conversie nu este în sine un proces complicat. El comportă o migrare a legăturii duble spre nucleu (o tendinţă de conjugare) urmată de o adiţie 1-4 la cei doi atomi de oxigen chinonici, respectiv atomul de carbon terţiar la atomul de oxigen cel mai apropiat iar atomul de hidrogen al atomului de carbon terţiar la celălalt atom de oxigen chinonic, proces care este probabil şi reversibil. În acest sens calificăm metilarea grupei OH drept un proces interdictiv destinat blocării procesului de revenire la starea chinonică. De asemenea remarcăm faptul că o asemenea situaţie este întâlnită şi în cazul unui derivat benzenic, ceea ce ne îndreptăţeşte să ne punem problema unui fel comun de a trata p-chinonele de către, unele biosisteme vegetale. Putem afirma, fără să ne temem că am comite o greşală, că prin compuşii(VII) şi (VII') ne aflăm în faţa momentului în care s-a produs separarea celor două direcţii metabolice : sinteza vitaminelor K şi sinteza vitaminelor E adică tocoferolii.Cu alte cuvinte aşa cum compusul (VII) poate fi socotit un strămoş de vitamină $K(Vt_K)$ tot astfel compusul (VII') poate fi socotit un strămoş de vitamină $E(Vt_E)$. Deci chiar de la origini, de atunci de când cele două linii de sinteză începeau să se separe, s-a putut surprinde o moleculă comună în persoana compusului(VII). Cele două direcţii au decurs în sensul elongaţiei catenare în termeni izoprenici. În ceea ce priveşte compusul(VII'), stabilizarea sa are loc printr-o metilare interdictivă (fără grupa CH_3 compusul ar rămâne pur şi simplu un izomer). Asupra acestui proces se impun două remarci : A. Este vorba de o metilare, proces de o mare vechime şi cu un sens informaţional pe care l-am defini [3]; B. S-a preferat alchilarea metilantă şi nu izopropenilantă deşi ne aflăm în plin metabolism izoprenic. Din "comoditate" biosistemul ar fi putut prefera această soluţie. Biosistemul însă face un act preferenţial respingând această variantă. Este o preferinţă care impune ideea sintezei unei anumite structuri urmărită pentru că posedă anumite proprietăţi (pe care biosistemul le anticipează). În fine să mai facem în acest sens o remarcă : atunci când "vrea biosistemul foloseşte în mod alchilant radicalul izopropenil în moduri foarte variate. Dar compuşii au şi în acele situaţii, proprietăţi fiziologice deosebite şi în orice caz precis încadrate în anumite evenimente fiziologice. De altfel următorii compuşi ilustrează pe deplin această afirmaţie (de fapt constatare). Căci dacă vom considera compuşii (XI), (XII), (XIII), (XIV) vom

constata că ei sunt produşi de izoprenilare, adică alchilare, la N. Întâlnim în afară de alchilarea grupei $-NH_2$ şi situaţia mult mai interesantă a alchilării la atomul de N al structurii pirimidinice.

În legătură cu ecest fenomen se observă că reacţia decurge prin formarea unor săruri de amoniu cuaternare (cum probabil se întâmplă şi în celălalt caz, însă ca etapă intermediară). De asemenea procesul nu este chiar fără precedent în metabolismul sintetic adeninic. Formarea catabolică a histidinei din adenină decurge tot prin intermediul unor săruri cuaternare de amoniu la un atom de N al ciclului pirimidinic (numai că este vorba de celălalt-adică acelaşi care şi închide ciclul la biosinteza nucleului).

În fine să remarcăm faptul deosebit de interesant că această izopentenilare se face exact în poziţia glicoziidică a structurii pirimidinice din nucleul purinic. O amintire care nu a fost deplin abandonată de memoria biochimică ancestrală a proceselor legate de transmisia ereditară. De asemenea remarcăm faptul că toţi aceşti compuşi sunt numai derivaţi ai adeninei, baza cu cel mai mic număr de L_H (guanina formează 3) şi totodată baza cea mai utilizată în structura multor coenzime (NAD, NADP, CH_3-CO-S-CoA etc.). De asemenea subliniem faptul că deşi izoprenilările vizează nucleul pirimidinic al structurii purinice, nu cunoaştem nici un caz de asemenea izoprenilări al vreunei baze pirimidinice. Revenind la compuşii individuali facem precizarea că zeatina, (XII) este o citochinină (ca de altfel toţi compuşii acestei serii) care susţine diviziunea celulară. Ca şi în cazul lomatiolului radicalul izoprenil are o structură kriptodienică (deoarece migrarea legăturii duble în direcţia atomului de N şi eliminarea grupei OH cu atomul de H al atomului de carbon ternar ar conduce la formarea chiar al unui radical izoprenic). Aşa cum am spus, dezoxizeatina, (XI) şi dihidrodezoxi-zeatina, (XIII) sunt tot citochinine. Cu alte cuvinte derivaţii N-alchilaţi ai adeninei au funcţiune citochininică chiar dacă este vorba de substituţie kriptodienică, alchenică sau alchilică, însă cu condiţiunea să fie vorba de un derivat amilic fixat la atomul de N tot în mod centrifug (adică având ramificaţia în poziţia cea mai periferică în raport cu atomul de N). Acest act de amestec al metabolismului izoprenic cu cel al bazelor nucleice nu îşi are explicaţia (credem noi) decât în faptul că este vorba de parteneri (metabolisme) de aceeaşi vechime (caracteristici începuturilor organizării biosistemelor). În ceea ce priveşte tricantoina, (XIV) şi aceasta este tot o citochinină. Ea promovează separarea celulelor fiice rezultate după diviziunea mitotică. Prin compararea structurii sale cu a celorlalţi compuşi ai seriei s-ar desprinde încheierea că pentru a avea efecte citochininice radicalul izopentenil trebuie să fie ataşat la nucleul purinic dar nu contează prin ce fel de legătură şi la ce fel de atom de N. Atomul de N poate fi sau al grupei $-NH_2$ sau cel "glicozidic" dar nu cel "cicatricial" (adică unde se închide sau deschide ciclul pirimidinic). În sfârşit pentru a încheia prezentarea derivaţilor purinici vom cita compusul (XV), nebularina un adevărat monument. Este vorba de însăşi purina nesubstituită. Acest compus bizar are "in vitro" efecte antibiotice asupra bacilului Koch. Trebuie să insistăm asupra faptului că este un ribo-şi nu un dezoxiribonucleozid. Absenţa totală a substituenţilor este desigur de natură să explice efectele sale antibiotice. Este însă cu mult mai important faptul că ea ilustrează încă o dată un principiu deosebit de important în chimia şi fiziologia materialului genetic : efectul fiziologic se obţine şi se manifestă activ chiar prin absenţa unei anumite structuri (a se vedea cazul determinismului sexual la unele specii, tocmai prin absenţa unuia dintre autozomi; un mecanism bine cunoscut şi stabilit). În fine am mai face remarca paralelă cu metabolismul pirimidinic referitioare la inexistenţa unui nucleozid al pirimidinei nesubstituite. Cel puţin în forma clasică a legăturii glicozidice acest lucru nu ar fi posibil fără un substituent OH plasat între cei doi atomi de N ai ciclului pirimidinic. Despre o legare a acestui atom de N printr-o legătură "glicozidică" de tip sare cuaternară de amoniu, cred că ar fi şi mai puţin potrivit să discutăm în această situaţie. În fine pentru a completa un tablou chiar şi sumar al acestor fosile biochimice menţionăm compuşii(XVI), (XVII), (XVIII) şi (XIX), în care metabolismul izoprenic se amestecă chiar la nivelul primului său termen cu metabolismul azotului. Compuşii sunt cu atât mai interesanţi cu cât este vorba de unii derivaţi ai guanidinei. Din păcate informaţiile noastre asupra fiziologiei lor sunt foarte sumare. Observăm şi aici, la compusul (XVII), o structură kriptodienică a radicalului, una alchenică, la compusul (XVI) şi una alchilică, la compusul (XIX). Deosebit de interesant ni se pare compusul (XVIII) din perspectiva unei posibile filiaţii genetice în raport cu arginina (din care ar proveni prin decarboxilare). De fapt compusul este o N-izopentenil-agmatină, adică într-un anumit fel o diamină izoprenică.

Poate că termenul diamină ar putea să pară cumva forţat. Dar el este în realitate corect deoarece tot din *Ermosparton flaccidum* din care s-a izolat compusul (XVIII) s-a izolat şi compusul $(CH_3)_2CH$-CH=CH-NH-$(CH_2)_4$-NH_2 care provine din primul printr-un proces de migrare a legăturii duble şi printr-unul de scindare (desigur hidrolitică) a unui mol de uree.

Este posibil chiar ca procesul următor să fie scindarea hidrolitică a radicalului izopentil. În aceste condiţiuni credem că activitatea fiziologică a acestui compus nu depăşeşte limitele regnului vegetal, eventualele efecte în zone superioare ale metabolismului fiind secundare.

Bibliografie

1. .ZAMFIR, M., Rev.Chim., (Bucureşti), **43**, nr.7, 1992, p.424-429
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim. (Bucureşti), **43**, nr, 11-12, 1992, p.736
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **40**, nr.12, 1989, p.1026

M. ZAMFIR

Informaţii tehnico-ştiinţifice

O nouă tehnologie pentru distrugerea CFC

Compania Hoechst va construi prima instalaţie la scară industrială pentru distrugerea compuşilor cloro-fluor-carbonici (CFC), în vederea eliminării stocurilor abundente, utilizând o tehnologie proprie. Compania a cerut permisiunea, în iunie 1992, de a construi o instalaţie de 9 000 t/an la Frankfurt. Iniţial a investit 8 mil.DM (4,7 mil.$) pentru un singur reactor cu o capacitate de 1 000 t/an, la care va fi necesară adăugarea încă a unui reactor cu aceeaşi capacitate.

Tehnologia Hoechst, disponibilă sub licenţă de la Uhde(filiala de inginerie a firmei Hoechst), constă în cracarea termică a CFC într-o flacără de gaz detonant pentru a produce acid fluorhidric şi acid clorhidric.

Procedeul nu utilizează un catalizator şi evită producerea gazelor reziduale nedorite.

Acest procedeu are o serie de avantaje faţă de tehnologiile competitive care necesită, în primul rând, utilizarea treptelor costisitoare de recuperare secundară.

Procedeul Uhde este o modificare a procedeului Hoechst de descompunere la temperatură înaltă pentru tratarea gazelor reziduale portante, folosit pentru prima oară în anul 1981 şi care a fost utilizat la scară industrială în 1983.

Testele asupra cantităţilor supraabundente de CFC au fost efectuate cu diferite combinaţii de gaze combustibile şi un amestec de gaze detonante, selectate datorită capacităţii acestora de a distruge complet toate produsele CFC şi HCFC independent de tip şi combinaţie.

Utilizând o flacără la 2000-2600^{0}C eficienţa descompunerii este de peste 99,99%. Utilizând oxigen în loc de aer este eliminată formarea NO_x adiţional şi este asigurată temperatura înaltă a flăcării.

Utilizând hidrogen în loc de metan se produce mai puţin CO_2. Totodată, presiunea de explozie este considerabil redusă şi echipamentul necesar este mult mai simplu. În plus, formarea gazelor reziduale este eliminată.

European Chemical News, **60**, nr.1582, 16 aug.1993, p. 25
L.P.

O nouă tehnologie pentru îndepărtarea metalelor grele din solurile contaminate

Davy International Stockton a dezvoltat o nouă tehnologie pentru îndepărtatrea metalelor grele din solurile contaminate.

Tehnologia cuprinde o spălare acidă a solului, urmată de tratarea cu schimbători de ioni pentru îndepărtarea metalelor grele. Inovaţia prin utilizarea unui amestec de răşini schimbătoare de ioni cu particulele în suspensie-conduce la noua tehnologie.

Procedeul denumit Ipedocs(inpulp detoxication of contaminated soil) al firmei Davy a fost utilizat în industria de extracţie a aurului. Această firmă a proiectat şi construit contactori "în-pulp" pentru tratarea a peste 100 000 t/lună minereu spălat cu cianuri. Compania a lucrat în ultimii doi ani la proiectul de remediere a solului, împreună cu firma Chemcontrol care aparţine grupului de tratare a reziduurilor al firmei Danish Kommunekemi.

Lucrările sunt parţial finanţate prin programul EC Eureka.

În prezent lucrările sunt în stadiu de laborator în Marea Britanie, cât şi în Danemarca. Analizele au fost făcute pentru o gamă largă de contaminanţi ai solului şi de mărimi de particule. Firma Davy este concentrată în domeniul îndepărtării contaminanţilor : cupru, crom şi arsen găsiţi în solurile pădurilor, pentru conservarea acestora, în timp ce Chemcontrol se concentrează în domeniul îndepărtării mercurului.

Companiile vor să lucreze în prezent pe o instalaţie pilot. Funcţie de cererea clientului şi a metalului contaminat, firma Davy va construi o instalaţie pilot care să trateze între 10 000 şi 50 000 t/an sol.

Pentru tratarea solului pădurilor, Chemcontrol a identificat deja un număr de sedii în Danemarca. Limitele reziduale admise, în Danemarca sunt printre cele mai scăzute din Europa (de exemplu 30 mg arsen/kg sol necesitând o puternică spălare).

Calculaţiile preliminare ale firmei Davy arată că pentru o instalaţie de 50 000 t/an, costurile pot fi de aproximativ 80 £/tonă (119$).

Deşi tratarea solurilor pentru îndepărtarea contaminanţilor este în prezent o opţiune costisitoare, firma Davy consideră că sunt zone unde astfel de costuri sunt acceptabile.

European Chemical News, **60**, nr.1582, 16aug 1993, p. 24
L.P.

Un nou procedeu de recirculare a anvelopelor

AGA o companie de gaze naturale din Suedia va utiliza un nou procedeu de recirculare a anvelopelor printr-un concept criogenic nou.

Procedeul de fragmentare criogenic este rezultatul colaborării cu compania canadiană Recovery Technologies. În procedeu, anvelopele în întregime sunt alimentate într-o instalaţie de mărunţire, iar cipsurile rezultate sunt tratate în interiorul unui tunel lung de 12 m cu azot gazos şi lichid la temperaturi sub -80^{0}C. Un concasor serveşte la separarea cipsurilor în cele trei componente ale acestora: oţel, textile şi granule de cauciuc.

Unul din avantajele acestui procedeu îl reprezintă faptul că este necesară o cantitate mică de azot.

Pe de altă parte, tunelul de congelare operând ca un schimbător de căldură reduce pierderea energiei şi deci a costurilor.

European Chemical News, **60**, nr.1582, 16 aug., 1993, p. 24
L.P.

Conjunctură economică

Marea Britanie - efectele deprecierii lirei sterline

Se găseşte oare Marea Britanie într-un proces de ieşire din criză? Semne încurajatoare par să indice că sfârşitul acesteia nu este departe. Producţia de chimicale a crescut în 1992 cu 1,6% şi este de aşteptat ca în 1993 să înregistreze o creştere în continuare, cu 1,5%. Sectoarele cele mai afectate în 1992 au fost cele de produse organice şi îngrăşăminte, unde vânzările, ca volum, au scăzut cu 2%, respectiv 4%. Textilele şi fibrele au prezentat o creştere modestă de 2%, în timp ce sectorul vopselelor a crescut cu 1,5%, al produselor cosmetice cu 1% şi cel al materialelor plastice cu 0,5%. Produsele farmaceutice şi detergenţii s-au comportat mai bine, cu creşteri de 5 şi respectiv 7%. Exporturile au crescut faţă de 1991 cu 9,5, atingând 15 mrd.£ datorită dezvalorizării lirei din septembrie anul trecut. Din punct de vedere geografic, ţările Pieţei Comune au fost principalii clienţi ai industriei chimice britanice, cu 8,136 mrd.£, urmate de America de Nord cu 1,876 mrd.£. În aceeaşi perioadă, importurile au crescut cu 5%, până la 11,6 mrd.£; în ansamblu, comerţul exterior a înregistrat o balanţă excedentară de 3,4 mrd.£, ceea ce reprezintă o creştere de 26%.

În mod cert, evenimentul anului l-a constituit scindarea ICI în două părţi, Zeneca şi ICI, care pe viitor nu vor avea probabil nimic în comun. Zeneca acoperă sectorul produselor farmaceutice, agrochimice şi o parte din cel al specialităţilor chimice, cu o cifră de afaceri de 4mrd.£, 40% reprezentând sectorul farmaceutic. ICI îşi va păstra numele, acoperind sectorul produselor chimice şi al materialelor de bază; va continua să fie una din primele 15 companii chimice din lume. Noul ICI va avea 10 sectoare : vopsele, explozivi, dioxid de titan, poliuretani, fibre acrilice, filme din poliester, înlocuitori CFC, intermediari pentru poliesteri, agenţi tensio-activi şi catalizatori. Obiectivul îl reprezintă un profit de 20% din capitalul investit şi, mai mult decât atât, recîştigarea încrederii investitorilor.

O altă companie britanică aflată în dificultate este BP, cu un deficit record în 1992 de 458 mrd.£, 24 mrd.£ provenind din sectorul de produse chimice. Compania continuă să se restructureze, vânzând companiei japoneze UBE acţiunile deţinute la compania spaniolă Petroquimed şi concluzionând un acord de principiu cu Arcadian (companie agrochimică americană), în vederea transferului mai multor instalaţii de amoniac, uree şi acid azotic.

Glaxo, a doua companie ca mărime în sectorul farmaceutic, continuă să se dezvolte, în special, datorită creşterii vânzărilor medicamentului Zantac (pentru ulcer), a antibioticelor, a produselor Zofran şi Sumatriptan etc. Glaxo deţine, încă, recordul mondial în ceea ce priveşte mărimea bugetului său destinat cercetării şi dezvoltării, care a fost ceva mai mic de 750 mil.£ pentru întreg anul.

Chimia britanică rămâne, totuşi, un sector de încredere în acest an.

Ajutată de lira sterlină slăbită şi de revigorarea activităţilor în S.U.A., ar trebui să-şi mărească exporturile, cu toate că anumite ţări europene întâmpină dificultăţi; revigorarea cererii în anumite sectoare ar trebui să aibă ca rezultat stimularea importurilor, a căror creştere este prognozată la 10% pentru 1993.

Ca rezultat al capacităţii sale inovatoare, este de aşteptat ca industria farmaceutică britanică să iasă bine din acest an. Nu mai puţin de 4 principii active din cele 25 lansate pe piaţă anul acesta provin din Marea Britanie; trei de la SmithKline - Beecham şi unul de la Wellcome.

Patru companii deţin supremaţia : Glaxo, SmithKline - Beecham, Zeneca şi Wellcome.

Celelalte sectoare ale chimiei vor avea probabil de suferit în continuare în acest an. Totuşi strategia aplicată de Marea Britanie după ce a părăsit EMS ar trebui să ducă la revenirea la o rată de creştere de 1,4% anul acesta şi de 2,5% în 1994.

În ceea ce priveşte investiţiile, după o scădere cu 11% în 1991, acestea au continuat să scadă cu 10% în 1992 până la 2 mrd.£. Un recent studiu făcut de Chemical Industries Association arată că cea mai mare parte a investiţiilor se vor face în sectoarele farmaceutic şi al chimiei fine. Investiţiile în domeniul petrochimic şi al materialelor plastice reprezintă acum doar 16% din totalul acestora, faţă de 40% în 1990.

Analiştii prognozează, mai mult decât atât, că investiţiile vor creşte cu 16% în 1994, atingând 2,4 mrd.£, din care un procent de 15-16% va fi destinat protecţiei mediului, iar un procent de 22% va fi pentru cercetare şi dezvoltare. Totuşi, nu se poate prognoza o reducere a şomajului; dimpotrivă, este probabil să se reducă 10 000 locuri de muncă. Însăşi compania ICI a anunţat o reducere a 5 000 locuri de muncă în Marea Britanie, de acum şi până în 1995.

Informations Chimie, nr.special iul-aug., 1993, p.15

R.N.

Olanda - produsele chimice de bază influenţează performanţele

Industria chimică olandeză a fost întotdeauna caracterizată de un înalt nivel al exportului, atât în ţările Pieţii Comune, cât şi în restul lumii. Declinul chimiei olandeze, care a început 1991, a continuat în 1992. Cifra de afaceri a scăzut cu 1,6%, la 43,3 mrd. Fl, în timp ce producţia a crescut cu 1,7%. Investiţiile au scăzut cu 11%, la 3,4 mrd. Fl. De asemenea, exporturile au scăzut cu 2,8%, până la 42,1 mrd.Fl, în timp ce importurile au crescut cu 4,1%, până la27 mrd. Fl. Balanţa comerţului rămâne excedentară şi totuşi excedentul a scăzut cu 15%, la 15,1 mrd.Fl. Un punct

interesant îl reprezintă faptul că Olanda este singura, ţară care are o balanţă excedentară în comerţul cu Germania(2,9 mrd.Fl). În cele din urmă, piaţa internă a revenit la nivelul său din 1990, respectiv de 28 mrd.Fl.
Trei companii chimice de talie internaţională şi-au situat în Olanda principalul punct de luare a deciziilor, precum şi o mare parte din aparatura de producţie. Este cazul companiei Shell, care exploatează una dintre cele mai mari platforme chimice şi petrochimice din lume, la Moerdijk, al companiei Akzo, specializată în fibre, vopsele, chimie fină şi produse farmaceutice şi al companiei DSM, ale cărei principale activităţi se orientează spre îngrăşăminte, olefine, materiale plastice şi chimie fină.
La acestea trebuie adăugată Unilever, o altă companie anglo-olandeză(pe lângă Shell), ale cărei activităţi se desfăşoară în domeniul chimicalelor pe bază de uleiuri vegetale, în care este lider mondial, în domeniul detergenţilor şi al materialelor prime pentru parfumuri şi aromatizanţi alimentari.
Însă, Olanda se dovedeşte a fi şi o ţară deosebit de primitoare pentru filiale europene ale companiilor americane, cum ar fi Dow şi Arco Chemical.
În 1992 cifra de afaceri a lui Shell Chemical a scăzut cu 7%, la 17 mrd.Fl, înregistrându-se un deficit de exploatare de 690 mil.Fl, spre deosebire de 1991, în care s-a obţinut un beneficiu de 72 mil.Fl.
Scăderea preţurilor de producţie a fost principalul motiv al rezultatelor catastrofale ale anului trecut. Mai mult decât atât, compania a anunţat disponibilizarea a 10% din forţa de muncă, cu toate că investiţiile urmau să crească la 1,6 mrd Fl.
În pofida stagnării vânzările la 16,85 mrd.Fl, Akzo a realizat un profit net de 646 mil.Fl, ceea ce reprezintă o creştere de 11%, fiecare sector aducând o contribuţie pozitivă la acest rezultat. Creşterile de 3% la preţuri, volume şi achiziţii au compensat reducerea cu 4% a investiţiilor şi cu 2% a parităţii valutei.
Totuşi, sectorul de fibre are în vedere reducerea a 1700 locuri de muncă în 1993, în scopul reducerii costului total al forţei de muncă cu 35%.
Pentru DMS 1993 a fost un an greu, cifra de afaceri scăzând cu 5%, la 8,9 mrd.Fl, profiturile au înregistrat un adevărat colaps reducându-se cu 57%, la 224 mil.Fl. Sectoarele chimiei fine, ale elastomerilor şi tehnopolimerilor s-au comportat bine, în timp ce sectoarele de produse chimice de bază şi de polimeri au marcat un declin. În vederea reducerii sensibilităţii la ciclurile economice, DSM continuă să-şi remodeleze portofoliul activităţilor în favoarea unor produse cu o valoare adăugată mai mare, cum ar fi cele din chimia fină.
Un excelent exemplu îl constituie acordul semnat la începutul anului cu Bristol Myers Squibb. Acesta oferă posibilitatea achiziţionării unei uzine de chimie fină din Germania, specializată în producerea de produse intermediare farmaceutice.
De asemenea, în 1992 compania DSM şi-a redus investiţiile de la 1,75 mrd.Fl la 1,06 mrd.Fl şi forţa de muncă la 22 364 salariaţi, ceea ce reprezintă o reducere de 10%.

Chimia olandeză afişa un optimism scăzut la începutul anului 1993. Akzo a încheiat primul trimestru cu un profit net redus cu 23%, la 157,9 mil.Fl, şi cu o cifră de afaceri micşorată cu 3,8%, la 4,23 mrd.Fl. Principala cauză a constituit-o situaţia fibrelor şi textilelor industriale din Europa. Cât priveşte DSM, aceasta a înregistrat profituri nete de 6 mil.Fl, faţă de 100 mil.Fl, în perioada similară a anului trecut; cifra de afaceri s-a redus cu 14%, ajungând la 21 mrd.Fl. Reducerea profiturilor se datoreşte în special scăderii profiturilor brute la etilenă şi derivaţii săi.
Nici una din cele două companii amintite nu întrevede nici cel mai mic semn de revenire pentru cel de-al doilea trimestru al anului 1993.
Informations Chimie, nr.special iul-aug., 1993, p.18
R.N.

Austria - un alt an dificil

Lucrând în umbra uriaşului vecin german, industria chimică austriacă a înregistrat în 1992 o reducere a cifrei de afaceri cu 1,26%, la 6,37 mrd. ECU (8,11 mrd.$), după o creştere cu 0,7% în 1991.
Balanţa comercială, deficitară în 1991, a continuat să se înrăutăţească anul trecut: importurile au crescut cu 1,4%, în timp ce exporturile au scăzut cu 0,4%; producţia de chimicale a crescut doar cu 1,1%.
Transformarea materialelor plastice rămâne principala sursă de venit pentru industria chimică din Austria; totuşi, aceasta a cunoscut o scădere de 1%, la 1,445 mrd. ECU. Sectorul farmaceutic a prezentat o cifră de afaceri de 872 mil. ECU, mai mare cu 3,5 % decât în anul precedent. La fel ca şi în restul Europei, cel mai afectat sector a fost cel al îngrăşămintelor, cu o scădere a producţiei de 7,5%, la 1,18 mil.t şi o reducere a cifrei de afaceri de 18,3%, la 133 mil. ECU. Producţia de materiale plastice a crescut uşor cu 0,4%, la 947 000 t, dând o scădere a cifrei de afaceri cu 12,43%, la 630 mil. ECU. În timp ce producţia de chimicale anorganice rămâne mai mare decât cea de organice (1,23 şi respectiv 0,973 mil. t, respectiv), situaţia e contrară în ceea ce priveşte cifrele de afaceri, acestea atingând valori de 345, respectiv 433 mil. ECU. Singurul lucru care poate fi spus este acela că privatizarea întreprinderilor publice, promovată de guvernul austriac în acest an, nu a dat rezultatele scontate. Pieţele din estul Europei nu şi-au ţinut promisiunea şi, ţinând cont de prezenta situaţie economică a acestor ţări, nu este probabil ca starea chimiei din Austria să se amelioreze rapid. Se prevede un alt an dificil.

Informations Chimie, nr. special iul-aug. 1993, p. 25
R.N.

Tendinţele petrochimiei şi materialelor plastice în Europa de vest

Deşi aprovizionarea s-a mărit în primul semestru în Europa de vest prin extinderea capacităţii de producţie a instalaţiei de cracare de la Grangemouth a companiei BP cu 370 000t/an şi cea de la Brindisi a companiei

Tanbelul 1

PRODUCŢIA ŞI VÂNZĂRILE MATERIALELOR PLASTICE ÎN EUROPA DE VEST ÎN ANUL 1992 (Mii.t)

	Producţia		Vânzări		Export în afara Europei vest	
	mii t	schimbări %	mii t	schimbări %	mii t	schimbări %
Polietilena de densitate joasă	4726	(1,7)	4701	(-1,8)	513	(-6,7)
Plolietilena de densitate joasă lineară	917	(63,5)	818	(10,2)	81	(107,7)
Policlorură de vinil	4782	(2,6)	4841	(4,6)	359	(33,0)
Polipropilenă	4444	(5,3)	4443	(6,7)	468	(-0,8)
Polietilenei de densitate înaltă	3121	(8,8)	3102	(7,1)	232	(16,6)
Polistiren	1741	(-0,9)	1772	(-0,7)	155	(5,4)

Enichem cu 360 000 t/an, producţia de etilenă a crecut numai cu 0,8% la 7674 mil.t în primul semestru 1993 faţă de 7 735 mil.t în aceeaşi perioadă a anului 1992, iar producţia de propilenă a crescut numai cu 1,4% la 4 637 mil.t în 1993 faţă de 4 702 mil.t în 1992.

În anul 1992, în primul semestru producţia de etilenă şi propilenă a crescut cu 9% şi respectiv 10% faţă de anul anterior.

Producţia de materiale plastice a continuat să crească în anul 1992 în Europa de vest cu excepţia polistirenului, iar vânzările au crescut de asemenea cu excepţia polietilenei de densitate joasă şi a polistirenului (tabelul 1).

După cum se vede în tabel , exportul de PVC în afara ţărilor din Europa de vest a crescut cu 33% faţă de anul 1991.

European Chemical News, **60**, nr.1582, 16 aug.1993, p.11

L.P.

Industria pesticidelor în Orientul Îndepărtat

Consumul mondial de produse pentru protecţia culturilor se prevede să crească cu aproximativ 15% în perioada 1990-2000, însă cu diferenţe semnificative în diferite regiuni geografice. Rata de creştere va fi cea mai mare în regiunea Asia-Pacific, de aproximativ 40%. În contrast, în regiunile dezvoltate din Europa şi Japonia se prevede ca această rată să scadă cu 14%, respectiv 16%.

Proporţional cu numărul populaţiei şi suprafaţa arabilă şi totodată cu importanţa producţiei agricole, China reprezintă o piaţă subdezvoltată în ceea ce priveşte industria pesticidelor destinate culturilor. Vânzările unor astfel de produse în China în 1991 au fost în valoare de numai 634 mil.$ cu importuri care au reprezentat o proporţie mare din piaţă - aproximativ 30% în valoare de 190 mil.$. Analiza pe sortimente arată o proporţie foarte mare la segmentul insecticide (59%) în 1991, faţă de 22% erbicidele şi 19% fungicidele o situaţie obişnuită practicată în agricultura mai puţin dezvoltată ca şi pe suprafeţele unde domină culturile de orez. În comparaţie chiar cu sistemele agriculturii din ţările Europei centrale şi de est, sistemele agriculturii din China au un nivel tehnic mai scăzut. Însă creşterea populaţiei şi liberalizarea fermă a politicii economice au forţat această ţară la presiuni deosebite în vederea creşterii substanţiale a productivităţii.

O piedică totuşi este faptul că dezvoltarea rapidă a pieţei pesticidelor pentru protecţia agriculturii este greu de realizat din cauza lipsei de valută forte, lipsa stimulentului pentru agricultori şi a infrastructurii centralizate. Situaţia totuşi arată semne de schimbare şi rezistenţa faţă de politica internaţională de protecţie a culturilor s-a micşorat din 1992-93 ca o consecinţă a convenţiilor, în ceea ce priveşte legea brevetelor, cu Statele Unite şi Comunitatea Europeană. Instituţiile şi ministerele guvernamentale din China caută să găsească parteneri internaţionali pentru investiţii şi know-how. Sistemul de marketing internaţional pe termen lung şi know-how vor structura şi schiţa piaţa produselor de protecţie a culturilor în China, mai mult decât se prevede în India, Pakistan şi în ţările din Asia de sud-est.

Pe un loc inferior, industria de pesticide indigenă din China, cu o capacitate instalată de aproximativ 120 000t/an substanţă activă, întâmpină o problemă în creştere din punct de vedere economic şi ecologic. Două-treimi din capacitate revin producţiei de compuşi organo-fosforici şi portofoliul industriei este depăşit şi dezechilibrat, cu un deficit în ceea ce priveşte capacităţile în instalaţiile de erbicide şi fungicide.

În plus multe fabrici produc aceleaşi produse şi cererea este mult mai mică faţă de capacităţi, pentru aceste produse. Astfel că din ~ 40 producători locali, numai unul poate avea o cifră de afaceri care să depăşească 50 mil.$ şi numai opt au vânzări de peste 20 mil.$. Însă în prezent China a realizat o prioritate în domeniul creşterii producţiei şi productivităţii în agricultură. Pentru tehnologii moderne vor fi căutaţi parteneri străini, însă societăţile mixte pentru producţia locală vor rămâne încă o propunere complicată.

În Japonia situaţia în acest domeniu prezintă un contrast mare. Se prevede că vânzările de pesticide se vor micşora de la o valoare de 3 mrd.$ în 1991 la 2,5 mrd.$ în anul 2000. Motivele acestor micşorări sunt următoarele: numărul mai mic al fermierilor, subvenţii

mai mici pentru fermieri, scăderea producţiei de orez(care în prezent însumează aproximativ 40% din piaţa totală) şi o concentrare în vederea extinderii reţelei de distribuţie pentru produsele agrochimice. La sfârşitul anilor 80, 56% din piaţa internă erau deţinută de companii străine şi de filialele acestora, precum şi de societăţile mixte. Aproximativ 44% din produsele importate au provenit din Statele Unite şi 56% din Europa.

Situaţia precară a industriei de pesticide din Japonia este reflectată în balanţa negativă a comerţului, de aproximativ 30 mrd. yeni şi în faptul că producătorii din Japonia însumau numai 12% participare pe piaţă în 1991. Este adevărat că Japonia deţine o participare de 58% în Orientul Îndepărtat, însă aceasta se datoreşte dominantei relative a pieţei japoneze. În afară de Japonia deţin priorităţi în această zonă, companiile vestice şi producătorii locali (în special din India, Coreea de Sud şi Taiwan).

În Japonia, principala companie în această industrie este Sumitomo deşi ocupă locul 14 pe plan mondial. Cifra de afaceri a acesteia în 1992 a fost de 65 mrd. yeni (620 mil.$).

Principalii 12 producători pe plan mondial cheltuiesc aproximatriv 10% din cifra de afaceri pentru cercetare şi dezvoltare, un total în 1990 de 1,94 mrd.$ sau în medie 160 mil.$ pe fiecare din aceste companii.

Bugetul anual minim(masa critică) necesar pentru investiţii pe termen lung poate fi considerat să ajungă la aproximativ 100-150 mil.$, care constituie o problemă vastă structurală pentru industria pesticidelor din Japonia : cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare ale fiecărei societăţi, în termeni de monedă absolută sunt total insuficiente şi probabil, pe termen lung, zadarnice. Pentru a mări cheltuielile la 100-150 mil.$. Sumitomo Kumiai şi Nihon Nohyaku au de investit un sfert până la o treime din cifra lor de afaceri într-o perioadă de 15 ani.

În celelalte ţări din zona Asia-Pacific piaţa pesticidelor pentru culturi va înregistra o creştere importantă în perioada 1990-2000.

Aceste ţări (exclusiv Japonia) îşi vor mări vânzările cu aproximativ 40% în această decadă. Pieţele în India şi China se prevede să se dubleze.

La fel ca Japonia, Taiwan va înregistra o micşorare a consumului de pesticide, în timp ce Filipine şi Malaezia vor rămâne la acelaşi volum al vânzărilor. Celelalte pieţe-Thailanda, Indonezia, Coreea de Sud etc - se vor dezvolta cu ~ 5% pe an.

Instalaţii de producere a substanţei active vor continua să producă în India, Indonezia, Taiwan, Coreea de Sud, China şi desigur Japonia. Alte ţări se pare că vor continua să aibă numai instalaţii pentru formulări. Liberalizarea pieţelor va reduce mult protecţia pentru producătorii locali permiţând importul unor pesticide mai noi şi mai eficiente, din S.U.A. şi Europa.

Companiile internaţionale vor deveni din ce în ce mai mult implicate în producţia locală pe pieţele strategice importante din India, Coreea de Sud şi China. Însă producătorii locali vor avea şanse foarte limitate de a deveni furnizori ai Europei şi Americii sau chiar pentru ţările Asiei.

Protecţia mediului va forţa un număr mare de producători la scară mică din această zonă, să producă discontinuu permiţând vestului să le furnizeze multe produse noi fără nocivitate.

O sarcină importantă a organizaţiilor internaţionale este instruirea fermierilor în vederea manipulării, formulării şi ambalării produselor, în siguranţă.

European Chemical News, **60**, nr.1582, 16 aug.1993, p.16

L.P.

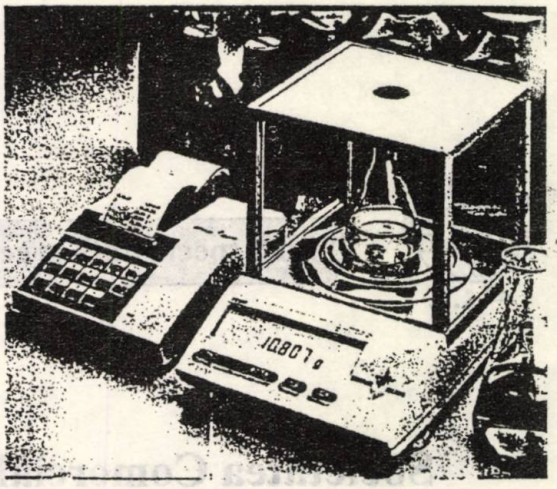
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202,
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int 21,
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
corectura: Amelia Constantinescu
Editare computerizată : CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

METTLER TOLEDO
vă oferă :

Balanțe analitice
Microbalanțe
Balanțe tehnice



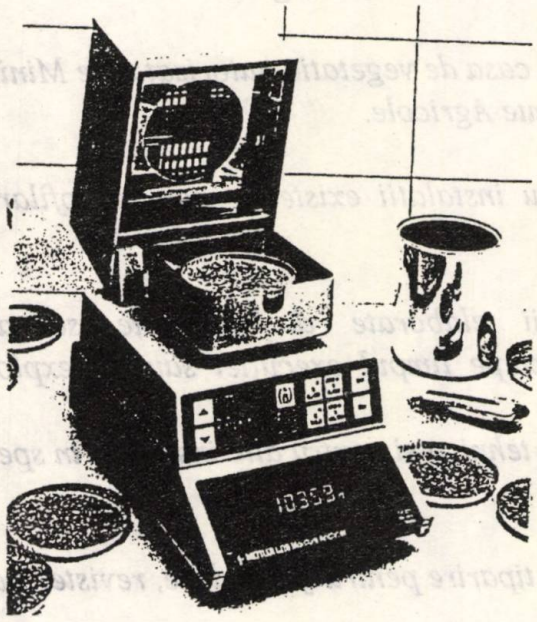
- Accesorii pentru determinarea densității la solide şi lichide
- Posibilitate de conectare la calculator

PRECIZIE ELVEȚIANĂ

O.F. Systems srl

Str. Al. Şerbănescu
(fostă Bujorului)
Nr. 25, bloc 7N, et.2
Sector 1, POB 52-5
BUCUREŞTI
ROMÂNIA
Tel: 40 -1 - 312 07 17
40 -1 - 312 70 69
40 -1 - 312 70 70
Fax: 40 -1 - 312 08 31

Prețuri accesibile



Termobalanțe

Determină umiditatea (pierderea de apă) prin uscare în cuptor cu infraroşu

Firma specializata in cercetare, proiectare in industria chimica

Societatea Comerciala CHIMENERG S.A.

Craiova. Drumul E70 km 6

Tel/Fax (40) 094/185370

(40) 094/182054

Ofera celor interesati urmatoarele servicii:

- *Proiecte de instalatii tehnologice dupa tehnologii proprii sau puse la dispozitie de beneficiari.*

- *Proiecte de utilaje pentru diverse presiuni si temperaturi.*

- *Efectuarea de cercetari si elaborarea de tehnologii noi .*

- *Testarea ingrasamintelor noi in casa de vegetatie autorizata de Ministerul Agriculturii si Academia de Stiinte Agricole.*

- *Proiecte de modernizare pentru instalatii existente sau reprofilarea lor pentru alte produse.*

- *Pentru proiectele de instalatii elaborate de societate se asigura constultanta si asistenta tehnica pe timpul executiei sau in exploatare.*

- *Se asigura la comanda asistenta tehnica si pentru alte instalatii in specificul societatii noastre.*

- *Executam lucrari de editare si tiparire pentru formulare, reviste, carti la preturi competitive.*

OLTPLAST DRAGASANI

OLTPLAST S.A. DRĂGĂŞANI
Bdul. TUDOR VLADIMIRESCU 722
tel. : 0948 / 12060, 12061
fax : 09811730
telex : 48619
0900 DRĂGĂŞANI - ROMÂNIA

Societatea OLTPLAST S.A. DRAGASANI

produce si ofera :

- articole de uz casnic din materiale plastice
- fitinguri din policlorura de vinil neplastifiata
- fitinguri pentru imbinare prin lipire PN 10(DN16-90)
- piese de legatura pentru canalizare PN 2,5 cu imbinare, fara imbinare, fara calibrare
- folie din policlorura de vinil plastifiata
- folie pentru articole pneumatice
- folie pentru uz general
- folie pentru solarii
- prelate pentru sterilizarea solului
- articole sudate
- benzi pentru matisarea cablurilor la autoturisme
- granule din policlorura de vinil plastifiata
- granule pentru izolatie primara tip I88, I4
- granule pentru izolatie si manta protectie tip M1, M2, M50
- granule pentru incaltaminte tip UT,UTHA, UTA
- granule din policlorura de vinil neplastifiata
- granule pentru tevi tip RT
- granule pentru fitinguri tip RF
- granule pentru tuburi electroizolante tip RI
- talpi din policlorura de vinil plastifiata
- tevi din policlorura de vinil neplastifiata(Φ 63,75,90,110) tip 1,2,3 si 4
- tuburi din policlorura de vinil neplastifiata pentru instalatii electrice (Φ 12, 16, 20, 32, 40)

Folositi cu incredere produsele noastre !

DERMATINA S.A.

A 60 YEARS EXPERIENCE IN RUBBER AND PLASTIC ARTICLES !

CALEA ŞAGULUI NO. 100, 1900 TIMIŞOARA
TEL. 096 - 155314, FAX: 096 - 152401, TELEX 71292

PRODUSE DIN LATEX DE CAUCIUC NATURAL

FIRE ELASTICE ROTUNDE
MĂNUŞI ELECTROIZOLANTE
- DE JOASĂ TENSIUNE (3KV)
- DE INALTĂ TENSIUNE (10-30 KV)

MĂNUŞI PROTECŢIE ACIZI, BAZE, SĂRURI
MĂNUŞI PETROLIERE
MĂNUŞI MENAJ
MĂNUŞI CHIRURGICALE
MĂNUŞI AUTOPSIE
BALOANE - SONDE METEOROLOGICE
- COLECTAT GAZE
- JUCĂRII

CAMERE MINGI (FOTBAL, RUGBY, ETC.)
CĂMĂŞI VAGINALE, OVINE, BOVINE
TETINE VIŢEI
DEGETARE
TETINE COPII

PRODUSE DIN CAUCIUC NATURAL ŞI SINTETIC

BENZI ELASTICE
COVORAŞE AUTO
APĂRĂTORI AUTO
PLĂCI TALPĂ INCĂLŢĂMINTE
PLĂCI TOC INCĂLŢĂMINTE
TĂLPI INCĂLŢĂMINTE
GARNITURI DIVERSE
TUR MEDICAL: - TRANSFUZIE
- IRIGATOR
- SONDĂ DUODENALĂ

TUBURI ŞI FURTUNURI:- UZ GENERAL
- VENTIL BICICLETĂ

ROŢI ŞI VALŢURI CAUCIUCATE
BASTOANE POLIŢIE
GUME DE ŞTERS
PLĂCI TEHNICE
ŢESĂTURI IMPREGNATE PENTRU CONFECŢII ŞI INCĂLŢĂMINTE

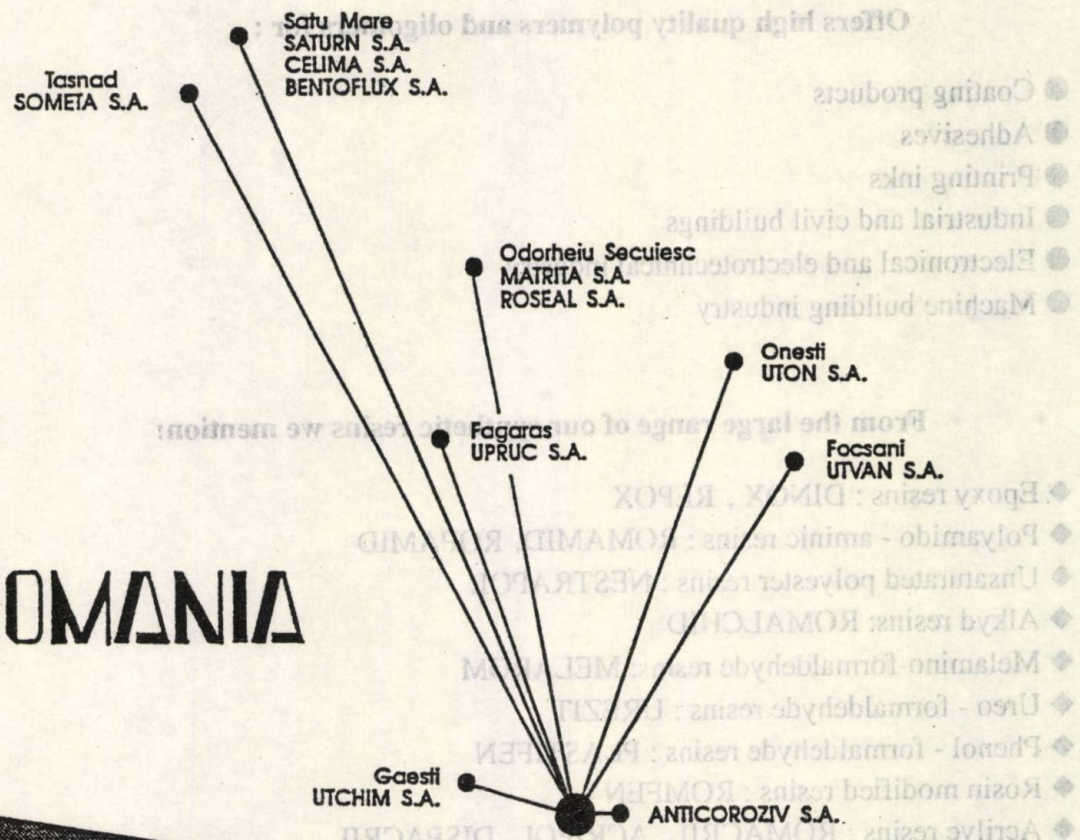
PRODUSE DIN POLICLORURĂ DE VINIL

CIZME PROTECŢIE
- APĂ - NOROI
- PETROLIERE
- GRĂSIMI

CIZME APRÈS SKI
INCĂLŢĂMINTE PLAJĂ (ŞLAPI, SANDALE)
COSTUM ANTIACVATIC
INLOCUITORI PIELE - STRUCTURĂ COMPACTĂ
PRELATE
LINOLEUM COVOR PE SUPORT ŞI FĂRĂ SUPORT TEXTIL
FEŢE DE MASĂ
TUBURI SI PROFILE EXTRUDATE
PLĂCI PENTRU ŞTANŢAT
SACOŞE

SOCIETATEA COMERCIALA
SOMUC S.A.
REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati ai firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.



BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313, sector 3, cod 74584
telefon 305420 - telex 11607

THE KEY TO YOUR SUCCESS

POLICOLOR s.a.

ROMANIA - BUCHAREST 3-51 T. PALLADY AV.
Fax : 321 22 72

The biggest Romanian producer of coating products, printing inks, synthetic resins.

Is interested to acquisite new technologies for producing polymers and oligomers that can be used in coating products, printing inks and adhesives industry.

Offers high quality polymers and oligomers for :

- Coating products
- Adhesives
- Printing inks
- Industrial and civil buildings
- Electronical and electrotechnical industry
- Machine building industry

From the large range of our synthetic resins we mention:

- Epoxy resins : DINOX , REPOX
- Polyamido - aminic resins : ROMAMID, ROPAMID
- Unsaturated polyester resins : NESTRAPOL
- Alkyd resins: ROMALCHID
- Melamino-formaldehyde resins: MELAROM
- Ureo - formaldehyde resins : UREZIT
- Phenol - formaldehyde resins : PLASTIFEN
- Rosin modified resins : ROMFEN
- Acrilyc resins : ROMACRIL, ACRIPOL, DISPACRIL
- Saturated polyesters : ELCAROL

QUALITY ◆ COMPETENCE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS 1883

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

BUCURESTI Sintofarm® S.A.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.®
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

PECO S.A.

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" Ş.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

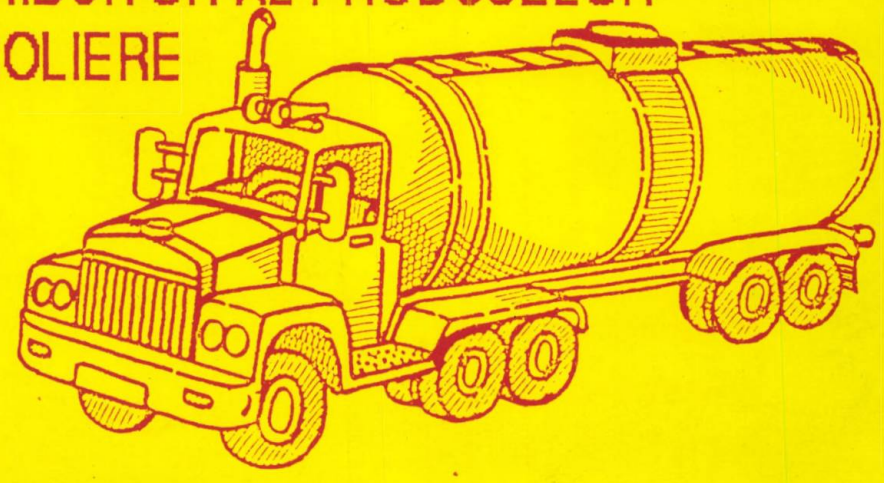
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

1993 DEC 06

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



E 1446

noiembrie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(11) - 1993

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

11 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

SOCIETATEA COMERCIALĂ

AZOMUREŞ® S.A.

TÂRGU - MUREŞ
produce şi livrează:

- ☞ **INGRĂŞĂMINTE CHIMICE CU AZOT FOSFOR ŞI POTASIU**
- ☞ **MELAMINĂ**
- ☞ **MATERIALE FOTOSENSIBILE**
- ☞ **DIVERSE : ARGON ,AZOT ,OXIGEN**

ADRESA :

4300 TÂRGU MUREŞ -judeţul MUREŞ
str. Gheorghe Doja, nr. 300
tel. : 0954 / 30714; 36444
fax : 0954 / 21107
telex : 65246

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONT BUDAPEST 1983

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

Noiembrie 1993
vol. 44, pag. 937-1016
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(11) 937-1016(1993)
ISSN 0034-7752

11

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

C.DELEANU, A.HÂRTOPEANU, M.T.CĂPROIU şi C.SCOTTER 941-944 **Evoluţii recente în programele de cercetare ale Comunităţii Europene privind aplicaţii ale spectroscopiei RMN în chimia alimentară**

F.CUIBAN 945-956 **Sisteme superacide şi izomerizarea hidrocarburilor saturate**

R.M. ION 957-960 **Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetrafenilporfinei. Efectul de solvent**

G. FĂGĂDAR-COSMA şi I. RĂDOI 961-967 **Oxidarea dextranului 2 000-5 000 cu iod generat electrochimic**

R.VÂLCU şi L.SIMOIU 968-971 **Date de echilibru lichid-vapori în sistemul butiraldehidă-izobutanol**

S.GUTT şi G.GUTT 972-977 **Contribuţii asupra bilanţului de materiale şi energetic la ascuţirea electrochimică**

R.PODE, G.BURTICĂ şi A.IOVI 978-981 **Consideraţii termodinamice asupra procesului de schimb a ionului Mn^{2+} pe zeolit natural modificat chimic**

I.GALASIU, R.GALASIU, I.LINGVAY şi N.POPA 982-988 **Electroceramică pe bază de SnO_2. Variaţia proprietăţilor în funcţie de compoziţie**

A.ŞTEFAN 989-996 **Modelarea matematică a unui reactor tubular neizoterm de polimerizare cu secţiune de curgere variabilă**

E.HOPÂRTEAN şi L.OLENIC 997-1001 **Determinarea cromului din oţeluri prin titrare complexometrică potenţiometrică**

DIN ISTORIA CHIMIEI

M.D.BANCIU 1002-1006 **Doctorul Constantin Istrati**

Biotehnologie 1007 • Cronică 988 • Documentare 1013 • Recenzii 971

CONTENTS

C.DELEANU, A.HÂRTOPEANU, M.T.CĂPROIU ,C.SCOTTER
Recent Evolution in the European Community Research Programmes concerning the RMN Spectroscopy Applications in Food Chemistry 941

F.CUIBAN
Superacid Systems and Saturated Hydrocarbons Isomerization 945

R.M. ION
Spectrophometric Study of the Tetraphenylporphine Phodegradation Reaction . Solvent Effect 957

G. FĂGĂDAR-COSMA , I. RĂDOI
Dextrane 2 000-5 000 Oxidation with Electrochemically Generated Iodine 961

R.VÂLCU , L.SIMOIU
Liquid-vapour Equilibrium Data in the Butyraldehyde - Isobutanol System 968

S.GUTT , G.GUTT
Contribution to the Mass and Energetic Balance in Electrochemical Grinding 972

R.PODE, G.BURTICĂ , A.IOVI
Thermodynamic Considerations upon the Mn^{2+} Ion Exchange Process on a Chemically Modified Natural Zeolite 978

I.GALASIU, R.GALASIU, I.LINGVAY , N.POPA
SnO_2 - Based Electroceramic. Properties Variation with the Composition 982

A.ŞTEFAN
Mathematical Modelling of a Tubular, Non - Isothermal Polymerization Reactor Having a Variable Flow Section 989

E.HOPÂRTEAN , L.OLENIC
Chromium Determination in Steels, by Potentiometric Complexometric Titration 997

FROM THE CHEMISTRY HYSTORY

M.D.BANCIU
Dr. Constantin Istrati 1002

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C.DELEANU, A.HÂRTOPEANU, M.T.CĂPROIU , C.SCOTTER
Evolutions récentes aux programmes de recherche de la Communauté Européene concernant les applications de la spectroscopie RMN dans la chimie alimentaire 941

F.CUIBAN
Systèmes superacides et isomérisation des hydrocarbures saturés 945

R.M. ION
Etude spectrophotométrique de la réaction de photodégradation de la tetraphnylporfirine. Effect de solvent 957

G. FĂGĂDAR-COSMA , I. RĂDOI
Oxydation du dextrane 2 000-5 000 à Iode généré électrochimiquement 961

R.VÂLCU , L.SIMOIU
Données d'equilibre liquide-vapeurs dans le système butiraldéhyde-isobutanol 968

S.GUTT şi G.GUTT
Contributions concernant le bilan des matériaux et énergétique à l'aiguisage électrochimique 972

R.PODE, G.BURTICĂ , A.IOVI
Considérations thermodinamiques sur le processus d'échange de l'ion Mn^{2+} sur zéolithe naturel modifié naturellement 978

I.GALASIU, R.GALASIU, I.LINGVAY, N.POPA
Electrocéramique à base de SnO_2. Variations des propriétés en fonction de composition 982

A.ŞTEFAN
Modelage mathématique d'un réacteur tubulaire nonisotherme de polymérisation à section de flux variable 989

E.HOPÂRTEAN , L.OLENIC
Détermination du chrome des aciers par titrage complexométrique potentiométrique 997

DE L'HYSTOIRE DE LA CHIMIE

M.D.BANCIU
Docteur Constantin Istrati 1002

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

C.DELEANU, A.HÂRTOPEANU, M.T.CĂPROIU , C.SCOTTER
Gegenwärtige Entwiklung im Bereich der Forschungsprogramme der Europäischen Gemeinschaft, betreffend die Applizierung der NMR Spektroskopie in der Lebensmittelchemie 941

F.CUIBAN
Hochsauere Systeme und die Isomerisation der gesättigten Kohlenwasserstoffe 945

R.M. ION
Spektrophotometrisches Studium der Photodegradationsreaktion des Tetraphenylporphyrins. Der Lösungsmitteleffekt 957

G. FĂGĂDAR-COSMA , I. RĂDOI
Oxydation des Dextrens 2 000-5 000 mit elektrochemisch erzeugtem Jod 961

R.VÂLCU , L.SIMOIU
Daten betreffend das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dam "utyraldehyd-Isopropanol-System 968

S.GUTT , G.GUTT
Beiträge bezüglich Materialien- und Energiebilanz bei dem electrochemischen Spitzvorgang 972

R.PODE, G.BURTICĂ , A.IOVI
Thermodinamische Betrachtungen betreffend den Wechselvorgang des Ions Mn^{2+} auf natürlichem, chemisch modifizierten Zeolythen 978

I.GALASIU, R.GALASIU, I.LINGVAY, N.POPA
Elektrokeramik auf Grund von SnO_2. Variation der Eigenschaften auf der Zusammensetzung 982

A.ŞTEFAN
Mathematische Modellierung eines rohrförmigen, nichtisothermischen Polymerisationsreaktors mit veränderlichem Fliessquerschnitt 989

E.HOPÂRTEAN , L.OLENIC
Bestimmung des Chroms aus Stählen anhand komplexometrischer, potentiometrischer Titration 997

AUS DER GESCHICHTE DER CHEMIE

M.D.BANCIU
Doktor Constantin Istrati 1002

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern ,wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К.ДЕЛЯНУ,А.ХЫРТОПЯНУ,М.Т.К ПРОЮ,К.СКОТТЕР
Новые развития исследовательских программ Европейского сообщества по применению ЯМР спектроскопии в пищевой промышленности 941

Ф.КУЙБАН
Сверхкислотные системы и изомеризация насыщенных углеводородов 945

Р.М.ИОН
Спектрофотометрическое рассмотрение реакции фотодеградации тетрафенилпорфина.Растворяющий эффект 957

Г.Ф Г ДАР-КОСМА,И.Р ДОЙ
Окисление декстрона 2000-5000 с лектрохимическим генерированным йодом 961

Р.ВЫЛКУ,Л.СИМОЮ
Равновесные данные жидкость-пары в системе бутиральдегид изобутанол 968

С.ГУТТ,Г.ГУТТ
Содействие материального и нергетического баланса в лектрохимической наточки 872

Р.ПОДЕ,Г.БУРТИК ,А.ЙОВИ
Термодинамические соображения в процессе ионообмена Mn^{2+} на натуральном химически модифицированном цеолите 978

И.ГАЛАСИУ,Р.ГАЛАСИУ,И.ЛИНГВАЙ,Н.ПОПА
лектрокерамика на основе ЫтЩ2.Изменение свойств в зависимости от состава 982

А.ШТЕФАН
Математическое моделирование трубчатого неизотермического реактора полимеризации с переменным текучим сечением 989

Е.ХОПЫРТЯН,Л.ОЛЕНИК
Определение хрома из стали через комплексометрическое потенциометрическое титрование 997

Из истории химии

М.Д.БАНЧЮ
Доктор Константин Истрати 1002

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

CĂLIN DELEANU
ANCA HÎRTOPEANU
MIRON T. CĂPROIU
CRISTOPHER SCOTTER

Evoluţii recente în programele de cercetare ale Comunităţii Europene privind aplicaţii ale spectroscopiei RMN în chimia alimentară

Primul studiu [1] de chimie alimentară, care făcea uz de metoda RMN (Rezonanţă Magnetică Nucleară), a fost publicat încă din 1950, fiind aproape la fel de vechi ca şi metoda RMN însăşi . În ciuda acestei apariţii timpurii a primului articol, tehnicile RMN au început, relativ recent, să aibă un impact real în chimia alimentară. Astfel, din cele 1737 de articole abstracte de *Food Science and Technology Abstracts* între 1969 şi 1992, peste jumătate au fost publicate după 1985. O importantă recunoaştere a valorii acestui domeniu de studiu a fost realizată de *Trends in Food Science and Technology*, care a publicat în 1992 un număr întreg dedicat aplicaţiilor tehnicilor de RMN în cercetarea alimentară [2]. Un articol de ansamblu, care prezintă o aducere la zi atât a tehnicilor cât şi a aplicaţiilor acestora în chimia alimentară este de asemenea în curs de publicare [3]. În ultimii ani multe laboratoare specializate de RMN din diferite instituţii de cercetare şi învăţământ au abordat aplicaţii în chimia alimentară. În acelaşi timp unele institute specializate în cercetări alimentare şi-au dezvoltat laboratoare de RMN. În scopul de a răspunde noilor cerinţe, fabricanţii de spectrometre RMN au dezvoltat instrumente specializate pentru diferite analize alimentare (de exemplu seria MINISPEC a firmei Bruker). Aceste spectrometre specializate, din categoria celor de rezoluţie joasă, s-au adăugat unui număr deja foarte mare de spectrometre mergând de la cele de rutină până la cele mai performante, atât comerciale cât şi construite în laborator, care lucrează de mult în acest domeniu.

Mulţi cercetători individuali şi instituţii şi-au dat seama în ultimii ani de importanţa potenţială a diferitelor tehnici RMN pentru ştiinţele alimentare . Aceasta este o dezvoltare naturală pentru un domeniu relativ tânăr dar foarte puternic şi în plină dezvoltare cum este spectroscopia RMN. În prezent nu ne mai putem gândi la cercetare fundamentală în domenii cum ar fi biochimia, biologia sau medicina fără să ne gândim automat la diverse tehnici de RMN. A venit acum timpul pentru alte domenii cum sunt chimia alimentară sau mediul înconjurător şi controlul poluării să privească cu mai multă atenţie spre aceste metode şi să beneficieze de toate avantajele pe care spectroscopia RMN le are.

Având în vedere numărul mare de cercetări independente, ce au fost întreprinse în acest domeniu, este necesară o integrare a RMN-ului şi a altor metode spectroscopice aplicate în chimia alimentară. Decizia de a reuni un număr imens de cercetători din diferite domenii, dar şi din diferite ţări şi institute a fost luată în iunie 1990 de către Comisia Comunităţii Europene(CCE).

Această acţiune foarte ambiţioasă îşi propune, ca în afară de dezvoltarea metodelor de analiză a calităţii alimentelor, să abordeze şi alte domenii înrudite, cum ar fi aspecte ale legislaţiei controlului alimentelor sau dezvoltare de software specific pentru transferarea datelor între diferite tipuri de spectrometre.

Programele Comunităţii Europene care sprijină aplicaţiile spectroscopiei RMN în ştiinţele alimentare

Sprijinul pe care CCE a decis să-l acorde atât dezvoltării acestor metode cât şi integrării şi standardizării lor în Europa are loc în cadrul aşa-numitului program COST ("European CoOperation in Science and Technology ").

Ing.CĂLIN DELEANU, ing.ANCA HÎRTOPEANU şi dr.ing.MIRON T. CĂPROIU, Institutul de Chimie Organică "COSTIN D. NENIŢESCU"
Dr.CHRISTOPHER SCOTTER, Campden Food and Drink Research Association, Chipping Campden. Gloucestershire GL 55 6LD, UK

Programul COST a luat fiinţă în noiembrie 1971 şi reprezintă numai unul din multele tipuri de programe ale CCE în sprijinul cercetării ştiinţifice. Statele, care au semnat rezoluţia de înfiinţare a COST, sunt 11 state aparţinând Comunităţii Europene (Belgia, RFG, Spania, Franţa, Grecia, Italia, Irlanda, Luxemburg, Olanda, Portugalia şi Marea Britanie) şi 7 state ne-membre(Austria, Elveţia, Norvegia, Suedia, Finlanda, Turcia şi Iugoslavia). În plus faţă de aceste 18 state, Consiliul de Miniştri al Comunităţii Europene şi Comisia Comunităţii Europene au mai semnat Rezoluţia Generală adoptată de Conferinţa Miniştrilor Cercetării din Europa la 22 şi 23 noiembrie 1971 [4]. Danemarca s-a alăturat ulterior programului COST. De la înfiinţare şi până în 1990, proiectele COST au fost un instrument foarte eficient de dezvoltare a ştiinţei şi tehnologiei în Europa de vest şi celelalte ţări participante.

La 29 iunie 1990 o Rezoluţie a Consiliului de Miniştri al Comunităţii Europene a deschis accesul la proiectele COST pentru ţările din centrul şi estul Europei, declarând : Consiliul "salută posibilitatea includerii progresive ca membrii ai COST a ţărilor central şi est Europene, care realizează reforme bazate pe principiile fundamentale ale democraţiei, pluralismului şi statului de drept " [5]. La 21 noiembrie 1991 cadrul COST a fost lărgit prin includerea Cehiei, Slovaciei, Ungariei, Poloniei şi Islandei [6]. Din motive legate de situaţia politică internă din Iugoslavia, această ţară nu s-a mai aflat printre semnatarii Rezoluţiei finale din noiembrie 1991. La 18 iunie 1992 Slovenia şi Croaţia au fost primite în COST "pentru situaţia lor specială ca părţi ale fostei Iugoslavii" [7].

Astfel, la sfârşitul anului 1992 erau aproximativ 100 de proiecte COST în fază de desfăşurare, implicând peste 1000 de colective de cercetare din 25 ţări europene [4]. În forma sa actuală programul COST este conceput să aibă o funcţie dublă [4] : 1) să desfăşoare proiecte sub formă de Acţiuni Concertate "à la carte" în afara programelor Comunităţii Europene; 2) să dea posibilitatea ţărilor europene, care nu sunt membre ale Comunităţii Europene, să participe la programele Comunităţii.

În cadrul programului COST, Consiliul de Miniştri al Comunităţii Europene a aprobat la 20 iunie 1989 un program specific de cercetare şi dezvoltare în domeniul ştiinţei şi tehnologiei alimentare intitulat FLAIR (Food-Linked Agro-Industrial Research) [8,9]. Obiectivele generale ale programului FLAIR sunt : 1) să sporească siguranţa şi calitatea alimentelor pentru consumatori; 2) să promoveze eficienţa şi competiţia în industria alimentară ; 3) să dezvolte infrastructurile ştiinţifice şi tehnice aflate în serviciul industriei alimentare europene [9]. Acest program este complementar unor iniţiative deja existente în ţările Comunităţii Europene pentru dezvoltarea colaborării între diferite grupuri din cercetare şi din industrie şi se concentrează asupra aspectelor din zonele legate de producţia de alimente, distribuţia lor şi consumator. În cadrul programului FLAIR în iunie 1989 erau implicate 561 de laboratoare participând la 22 proiecte COST şi 11 Acţiuni Concertate, având participanţi din 11 ţări ale Comunităţii Europene şi 7 ţări terţe (membri COST) [9].

Un nou pas decisiv a fost făcut de către Comisia Comunităţii Europene la 1 iunie 1990. La această dată a început activitatea Acţiunii Concertate Nr.1 din cadrul programului FLAIR intitulată "Tehnici spectroscopice (IR-apropiat, FTIR, RMN) pentru determinarea rapidă şi directă a calităţii alimentelor", acţiune abreviată QUEST (**QU**ality **E**stablished by **S**pectroscopic **T**echniques). Această acţiune concertată este coordonată de Christopher Scotter, de la Institutul de Cercetare Campden Food and Drink R. A. situat în Marea Britanie. Acţiunea QUEST şi-a început activitatea cu colective din 11 ţări ale Comunităţii Europene şi patru alte ţări COST şi a fost prevăzută să dureze 30 de luni. Mai târziu Acţiunea a fost extinsă atât ca număr de participanţi cât şi în timp. Astfel, la 10 August 1993, QUEST implica colective din 38 de institute din 17 state. Acţiunea QUEST se va încheia în iunie 1994 [10]. QUEST este un instrument foarte rapid de realizare a schimburilor de cercetători şi idei. Eficienţa acestei acţiuni vine în primul rând din organizarea sa internă. QUEST acţionează prin întâlniri periodice ale Grupurilor Acţiunii, prin întâlniri ale grupului de Management, întâlniri plenare şi schimburi de cercetători. Ultima întâlnire plenară a avut loc la 23 - 24 mai 1993 la Helsinki. Pentru o cât mai rapidă circulaţie a informaţiei QUEST editează "QUEST Newsletter".

Domenii şi direcţii de cercetare ale diferitelor colective aparţinând Acţiunii Concertate QUEST

Dintre diferitele grupuri de Acţiune ale QUEST [11], acelea care au dezvoltat un interes şi pentru domeniul RMN sunt prezentate în continuare.

Database Action Group (DBAG), condus de Gerry Downey (National Food Centre, Irlanda), este preocupat de realizarea unui registru spectral şi a unei bănci de date care include şi RMN [12, 13].

State-of-the-Art in Instrumentation Action Group (STAG), condus de Peter Hindle (IR Engineering, Marea Britanie) realizează documentaţie tehnică şi ghiduri pentru diferite tipuri de instrumente disponibile în cadrul QUEST, incluzând şi RMN.

Spectroscopic Techniques Applied to the European Communities Legislation Action Group (STER), este condus de Roberto Giangiacomo (Instituto Sperimentale Lattiero-Caseario, Italia) şi studiază legislaţia existentă în statele Comunităţii Europene legată de metodele clasice de analiză pentru alimente. Aceste date sunt comparate cu date referitoare la tehnicile spectroscopice, inclusiv RMN. Activitatea acestui grup este concentrată în principal pe evaluarea tehnicilor spectroscopice ca o alternativă la metodele analitice din legislaţia existentă.

Spectroscopic Techniques Applied to Authentication Issues Group (FAST) este condus de Michelle Lees (Centre Europeen pour l'Analyse des Isotopes Specifiques, Franţa) şi include atât tehnicile RMN de rezoluţie joasă, cât şi cele de rezoluţie înaltă ca metode de analiză.

La data acestui articol interesul principal este axat pe studiul unor probe de ulei de măsline şi cafea [14]. Tehnica numită SNIF-NMR (Site-Specific Natural Isotope Fractionation - Nuclear Magnetic Resonance) ai cărei autori sunt Maryvone L. Martin şi Gilles G. Martin a devenit de câţiva ani o tehnică recunoscută de autentificare a diferitelor alimente. Aceasta s-a dovedit de neegalat, fiind în multe cazuri unica metodă pentru stabilirea originii produselor alimentare [15, 16]. O gamă foarte largă de produse alimentare, cum sunt vinuri, arome, sucuri de fructe, uleiuri, oţeturi pot fi analizate în acest moment prin această metodă [17-19], putându-se astfel discerne între proveniența lor naturală, semisintetică sau sintetică [20, 21], precum şi originea lor geografică [22, 23].

Spectroscopic Imaging Action Group (IMAG), condus de Douglas Rutledge (Institut National Agronomique, Franţa) are ca realizări recente următoarele [24]: o nouă metodă de monitorizoare a uscării şi îngheţării folosind imaging prin Rezonanţă Magnetică; imagini bidimensionale ale unui nucleu de gheaţă în segmente cilindrice de cartofi, care au fost supuse procesului de îngheţare-uscare de mai multe ori [25], dezvoltarea unei metode rapide de imaging radial.

Situaţia prezentă din România. Aspecte legate de RMN de înaltă rezoluţie şi programele Comunităţii Europene

În prezent în România în mod oficial sunt folosite numai metodele clasice de chimie analitică pentru analizele alimentare. Bibliotecile şi dotările cu aparatură în domeniul chimiei alimenntare sunt în 1993 cel puţin la fel de slabe ca şi situaţia generală din cercetarea chimică. Au existat unele încercări privind folosirea tehnicilor RMN de rezoluţie joasă ca metode de analiză pentru produse alimentare. Din câte cunoaştem nu au existat încercări privind folosirea RMN de înaltă rezoluţie ca metodă de analiză pentru produse alimentare. Există, la data prezentului articol, în unele oraşe din România câteva spectrometre RMN cu câmpuri cuprinse între 60 - 100 MHz. Există un singur spectrometru RMN cu magnet supraconductor instalat în România. Acesta este un instrument de vârf de tipul Varian Gemini, care operează la 300 MHz şi este amplasat în Institutul de Chimie Organică "Costin D.Neniţescu" din Bucureşti.

Deşi România şi Bulgaria nu sunt membre COST, în 1992 Comisia Comunităţii Europene a luat decizia de a lansa unele programe COST Pilot pentru aceste două state. Această decizie a dus la situaţia ca unele colective din institute individuale să devină membre COST, în ciuda faptului că ţările lor nu sunt membre COST.

Astfel, începând din martie 1993, Institutul de Chimie Organică "Costin D. Neniţescu" a devenit membru COST, ca urmare a aprobării de către CCE a proiectului COST Pilot intitulat "Aplicaţii ale rezonanţei magnetice nucleare la măsurarea rapidă şi directă a calităţii alimentelor", coordonat de Călin Deleanu. Colectivul din România a fost simultan acceptat şi ca participant cu statut de membru al QUEST, fiind integrat în Grupurile de Acţiune DBAG, FAST şi, IMAG. Acest program COST Pilot trebuie considerat o recunoaştere de către CCE a importanţei proiectului redactat, a experienţei de lucru a participanţilor la operarea singurului spectrometru RMN supraconductor instalat în România şi a importanţei controlului calităţii alimentelor pentru România.

Credem că astfel de proiecte COST Pilot reprezintă un sprijin real pentru cercetătorii din România. Credem, de asemenea, că până la deplina integrare europeană a României şansa pe care colective individuale de cercetători din România o au acum, de a propune proiecte de cercetare unui organism atât de important şi imparţial cum este Comisia Comunităţii Europene, reprezintă un pas necesar în descentralizarea societăţii româneşti.

Notă

Autorii mulţumesc Comisiei Comunităţii Europene pentru sprijinul acordat în baza proiectului COST Pilot nr.ERBCIPECT 926128, care le-a permis integrarea în Acţiunea Concertată nr. 1 a FLAIR (COST 901).

Bibliografie

1. SHAW, T.M. şi ELSKEN, R.H., J.Chem.Phys., **8**, 1950, p.1113
2. ***, Trends Food Sc. Tech., **3**, 1992, p.177-250
3. HÎRTOPEANU, A., DELEANU, C., CĂPROIU, M.T., SCOTTER, C.N.G. şi RUTLEDGE, D.N., Rom. Chem Quart. Rev., sub tipar
4. ***, COST Cooperation. Objectives, Structures, Operations", Office for Official Publications of the European Communities Brussels, Luxembourg, 1992
5. ***, Official J.European Communities, **C172**, 1990, p.2
6. ***, Official J.European Communities, **C333**, 1991, p.1
7. ***, Official J.European Communities, **C186**, 1992, p.4
8. ***, Official J. European Communities, **L200**, 1989, p.18
9. ***, "FLAIR. Synopsis of R & D Projects and Concerted Actions", 2nd edition, Brussels, 1992
10. SCOTTER, C.N.G., QUEST Newslett, **9**, 1992, p.7
11. SCOTTER, C.N.G., Eur. Food Drink Rev., 1993, p.82
12. RUTLEDGE, D.N. şi McINTYRE, P., Chemom. Intell. Lab. Syst., **16**, 1992, p.95
13. JEWEL, K. şi SCOTTER, C.N.G., "Instructions for Use of the CFDRA On-Line QUEST Spectral Registry", CFDRA, Chipping Campden, 1993
14. LEES, M., QUEST Newslett., **9**, 1993, p.2
15. MARTIN, G.J. şi MARTIN, M.L., C.R. Acad. Sci., , **293**, 1981, p. 31
16. MARTIN, G.J. şi MARTIN, M.L., Tetrahedron Lett., 1981, p. 3525
17. MARTIN, G.J., MARTIN, M.L. şi ZHANG, L., Plant Cell Environ., **15**, 1992, p. 1037
18. HANNEGUELLE, S., THIBAULT, N., NAULET, N. şi MARTIN, G.J., J. Agric. Food. Chem. **40**, 1992, p.81
19. MARTIN, G.J., DANHO, D. şi VALLET, C., J. Sci. Food Agric., **56**, 1991, p.419
20. MARTIN, G.J., ZHANG, B.L. NAULET, N. şi MARTIN, M.L., J. Amer. Chem. Soc., **108**, 1986, p. 5116
21. MAUBERT, C., GUERIN, C., MABON, F. şi MARTIN, G.J., Analusis, **16**, 1988, p.434
22. MARTIN, G.J., GUILLOU, C., MARTIN, M.L., CABANIS, M.T., TEP , Y. şi AERNY, J., Agric. Food. Chem., **36**, 1988, p.316
23. MARTIN, G.G., PELISSOLO, J.C. şi MARTIN, G.J., Comput. Enhanced Spect., **3**, 1986, p.147
24. HILLS, B. QUEST Newslett., **9**, 1993, p.5
25. RUTLEDGE, D., HILLS, B. şi RENOU, J.P., J. Food Proc. Eng., sub tipar

FLAVIAN CUIBAN

Sisteme superacide şi izomerizarea hidrocarburilor saturate

IN MEMORIAM PROFESORULUI C.D.NENIŢESCU *

C.Z.: 547.21

This paper points out the contribution of Prof.C.D.Neniţescu to the discovery and investigation of alkane isomerization, which proceeds by a cationic chain mechanism in three steps : a) the carbenium ion generation mediated by nonclassical carbocations; b) the carbocation isomerization by hydride and alkyde shifts with protonated cyclopropane and c) the hydride transfer from the alkane to the incipient carbenium ion . The isomerization is accompanied by protolysis of C - C and C - H bonds and by alkylation mediated superacid system with strength estimated by Hammett acidity function H_0.

The actual stage of knowledge on superacid catalyzed reactions and on experimental work which supports the conversion of saturated hydrocarbons in these system is presented.

La începutul secolului nostru hidrocarburile saturate (parafinele) aveau o însemnătate redusă în industria chimică. Ele se foloseau mai ales ca sursă pentru unsori parafinice şi pentru iluminat şi încălzit.

După primul război mondial, cererea crescută de benzine a stimulat studiul reacţiilor de izomerizare şi de cracare a fracţiunilor petroliere.

Expansiunea economică ce a urmat după cel de al doilea război mondial a determinat deplasarea industriei chimice de la cărbuni spre resursele abundente şi ieftine din petrol. Pentru a transforma componenţii parafinici din petrol în componenţi valoroşi pentru benzine şi alte produse chimice ei au fost supuşi reacţiilor de izomerizare, de cracare sau de dezalchilare care necesitau catalizatori acizi şi temperaturi relativ ridicate, capabile să activeze legăturile covalente puternice C-C sau C-H. Profesorul C.D.Neniţescu a fost primul cercetător din lume care a investigat sistematic izomerizarea ciclohexanului la metilciclopentan [1], precum şi izomerizarea *n*-hexanului şi *n*-heptanului [2] arătând că această transformare sub acţiunea $AlCl_3$ are loc numai în prezenţa apei, că reacţia este reversibilă şi că poate avea loc transferul intermolecular de hidrură ("ion negativ de hidrogen"). Aceste reacţii constituie baza procedeelor de izomerizare a alcanilor şi cicloalcanilor, cu largi aplicaţii industriale. Activarea clorurii de aluminiu folosind apa drept cocatalizator a explicat-o mai târziu [3] prin formarea acidului protonic tare $H^+[AlCl_3OH]^-$ capabil să extragă ion hidrură din alcan transformându-l în carbocation şi generând cantităţi mici de hidrogen, numai la începutul reacţiei :

$$R\text{-}H + H^+[AlCl_3OH]^- \rightarrow R^+[AlCl_3OH]^- + H\text{-}H$$

* Conferinţă ţinută la Simpozionul "30 de ani de petrochimie la C.P.Brazi", iunie 1992. Referindu-se la articolul "La coordination de l'activité scientifique en Roumanie" Buletinul UNESCO pentru România, **1**, 37 (1967) unde se prezenta contribuţia chimiei româneşti, prof.Neniţescu a apreciat izomerizarea hidrocarburilor saturate ca cel mai drag şi mai important subiect cercetat.

Prof.dr.ing. FLAVIAN CUIBAN, Universitatea Ploieşti. Institutul de Petrol şi Gaze

Prioritatea descoperirii izomerizării reversibile a alcanilor şi cicloalcanilor şi contribuţia prof.C.D.Neniţescu la dezvoltarea studiilor privind carbocationii, alături de nume celebre ca Meerwein, Ingold, Hughes, Whitmore, Bartlett, Winstein sunt astăzi unanim recunoscute [4].

Modul de formare al carbocationilor din hidrocarburi neutre a rămas pentru mult timp neelucidat. Prima dovadă directă privind protonarea alcanilor în sisteme superacide a fost adusă abia în 1967 [5].

Sisteme superacide

Pentru a exprima cantitativ aciditatea soluţiilor concentrate de acizi, capabile să protoneze o bază slabă B transformând-o în acidul său conjugat BH^+ se apelează în mod curent la funcţia de aciditate H_0, propusă de Hammett care este redată uzual prin :

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

fără a ţine seama de solvatarea speciilor şi de activitatea lor în soluţie. La soluţii apoase diluate când coeficienţii de activitate tind spre unitate, funcţia de aciditate Hammett H_0 devine identică cu *p*H-ul şi deci ea reprezintă continuarea naturală a acestei scări prin valori negative. Astfel, acidul sulfuric 100% are H_0=-12, iar soluţiile sale apoase de diferite concentraţii au valori H_0 mai mici.

Pentru a defini aciditatea soluţiilor având ioni puternic deficitari în electroni, cum ar fi cele conţinând carbocationi, studiate de Olah [6], s-a propus arbitrar (dar a fost larg acceptat) termenul de superacid [7] definit ca orice sistem acid care este mai puternic decât acidul sulfuric 100% (H_0 =-12). Pentru a obţine acidităţi ce depăşesc această limită, trebuie să se plece de la un acid relativ puternic (H_0 ≈ - 10) şi să se adauge la el un acid mai puternic, care îi creşte ionizarea. Aceasta se poate realiza dizolvând un acid Brönsted HB, capabil să ionizeze mediul, aşa cum adăugarea de acid în apă creşte concentraţia ionilor de H_3O^+ sau adăugând un acid Lewis L puternic, care deplasează echilibrul de autoprotonare prin formarea unui contraion mai delocalizat al acidului puternic.

$$HA + HB \rightleftharpoons H_2A^+ + B^-$$

$$2\,HA + L \rightleftharpoons H_2A^+ + LA^-;\quad \text{Exemplu : } 2\,HF + SbF_5 \rightleftharpoons H_2F^+ + SbF_6^-$$

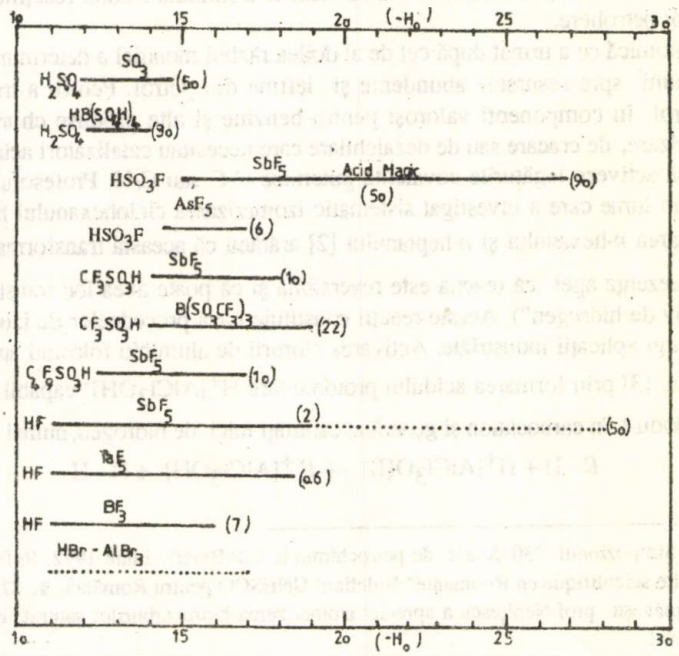


Fig.1.Domeniile de aciditate H_0 pentru sistemele superacide uzuale ; linii pline obţinute prin măsurare cu indicatori, cele punctate estimate prin măsurători cinetice; în paranteză mol % de acid Lewis.

În figura 1 sunt redate domeniile de aciditate pentru sistemele superacide uzuale din care se remarcă atât relativitatea noţiunilor de superacid şi de "tărie" (dependent de modul de determinare) cât şi faptul că se cunosc sisteme superacide mai puternice de 10^{16} ori decât acidul sulfuric concentrat.

Tipuri de superacizi

În concordanţă cu sistemele convenţionale acide există superacizi Brönsted şi Lewis. Acizii Brönsted(protici) includ acizii uzuali a căror aciditate poate fi amplificată prin combinaţii cu acizi Lewis a căror "tărie" individuală este greu de definit. În paranteză sunt redate valorile funcţiilor de aciditate H_0.

1. Superacizi Brönsted : HF (-11), $HClO_4$ (-13), HBr(-13), H_2SO_4 (-12), FSO_3H(-15,6), CF_3SO_3H(-14,6);

2. Superacizi Brönsted-Lewis : Acidul sulfuric "oleum" este un amestec de acizi di-tri-tetra-sulfurici, dependent de cantitatea dizolvată de SO_3.

$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- + SO_3 \rightarrow HO\text{-}S(=O)_2\text{-}O\text{-}S(=O)_2\text{-}O^-$$

$$2\,H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^- \quad \text{cu 50\% } SO_3 \text{ (-14,5)}$$

$$HO\text{-}S(=O)_2\text{-}O\text{-}S(=O)_2\text{-}O^- + SO_3 \rightleftharpoons HO\text{-}S(=O)_2\text{-}O\text{-}S(=O)_2\text{-}O\text{-}S(=O)_2\text{-}O^- \quad \text{cu 75\% } SO_3 \text{ (-14,9)}$$

Acizii fluor-şi clorsulfonic.

$$HF + SO_3 \underset{\text{spontan}}{\rightleftharpoons} HO\text{-}S(=O)_2\text{-}F(-15,6) \qquad HCl + SO_3 \underset{\text{spontan}}{\longrightarrow} HO\text{-}S(=O)_2\text{-}Cl \quad (?)$$

Acid tetrasulfatoboric : $H_2SO_4 : + HB(HSO_4)_4 \rightleftharpoons H_3^+SO_4 + B(HSO_4)_4^-$

$HF + BF_3 \rightleftharpoons HBF_4$(-16) $AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons HAlCl_4$ (-15)

$HF + SbF_5 \rightleftharpoons HSbF_6$(4 % mol; -21) (50% mol; -28)

$2\,HSO_3F + SbF_5 \rightleftharpoons H_2^+SO_3F + [SbF_5(SO_3F)]^- \xrightarrow{SbF_5} [Sb_2F_{10}SO_3F]^-$ (-29) "Acid Magic"

$HF + TaF_5$; $FSO_3H + AsF_5$; $C_nF_{2n+1}SO_3H + SbF_5$(acizi perfluoralcansulfonici).

3. Superacizi Lewis : SbF_5 (lichid), AsF_5(gaz), TaF_5, NbF_5 (solide), $AlBr_3 > GaBr_3 > TaF_5 > BBr_3 > BF_3$

4. Superacizi promotaţi pe suport.

A. Promotaţi :

- $TiO_2 + H_2SO_4$ sau $ZrO_2 + H_2SO_4$ (calcinaţi la 5-600^{0}C);
- Acizi Lewis + Oxizi de metale : $SbF_5 + SiO_2 + Al_2O_3$; $SbF_5 + TiO_2 + ZrO_2$; $AlCl_3 + MeSO_4$.
- $AlCl_3$ + acizi polistirensulfonici;
- Acizi sulfonici perfluoruraţi, Nafion (Du Pont)

$$[\text{-}(CF_2\text{-}CF_2)_m\text{-}CF(O[CF_3\text{-}CF]_z\text{-}OCF_2\text{-}CF_2\text{-}SO_3H)\text{-}CF_2]_n$$

B. Pe suport :

- grafit cristalizat (fibre sau pirolitic)+SbF_5 sau AsF_5;
- grafit fluorurat + SbF_5 ;
- Al_2O_3 fluorurată + SbF_5

Tehnicile experimentale pentru măsurarea tăriei acide a diverselor sisteme superacide sunt dependente de natura sistemului investigat, aplicându-se după caz: metode spectrofotometrice, metode de rezonanţă magnetică nucleară (^1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{17}O -RMN) cu variantele de rezonanţă magnetică nucleară dinamică,

metode electrochimice sau metode cinetice [4d]. În linii mari după tărie sistemele superacide ar putea fi clasificate în trei grupe :

a) superacizi de tăria acidului sulfuric 100 %;

b) superacizi de tipul catalizatorilor Friedel-Crafts; mai puternici de 10^3-10^6 ori decât a);

c) superacizii de tipul "acidului magic", mai puternici de 10^7-10^{20} ori decât cei din grupa a), capabili să protoneze alcanii.

Bazicitatea hidrocarburilor şi izomerizarea alcanilor

Gradul de protonare al unei substanţe într-o soluţie cu o anumită funcţie de aciditate Hammett depinde evident de bazicitatea sa. Hidrocarburile sunt în general baze foarte slabe dar bazicitatea lor variază totuşi în limite foarte largi. De exemplu, bazicitatea unor hidrocarburi aromatice caracterizate prin valorile constantelor de echilibru K_b (la 20^0C)pentru reacţia :

$$HF + Ar \rightleftharpoons ArH^+ + F^- \quad (Ar = \text{hidrocarbură aromatică})$$

sunt :

Benzen	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Toluen	$2,2 \cdot 10^{-7}$
m-Xilen	$9,1 \cdot 10^{-6}$
1,2,4-Trimetilbenzen	$2,2 \cdot 10^{-5}$
1,2,4,5-Tetrametilbenzen	$5 \cdot 10^{-5}$
Pentametilbenzen	$1 \cdot 10^{-2}$
Hexametilbenzen	$3,4 \cdot 10^{-2}$

Din aceste date se observă că odată cu creşterea gradului de substituire a inelului benzenic, bazicitatea metilbenzenilor creşte semnificativ. Hidrocarburile olefinice au o bazicitate mult mai mare decât hidrocarburile aromatice (având electroni π implicaţi în conjugare) de aceea bazicitatea olefinelor ramificate este mai mare. Hidrocarburile aromatice policiclice sunt baze mai puternice decât cele monociclice. Aceste aspecte pot fi observate din examinarea concentraţiilor acidului sulfuric în soluţie apoasă, necesare pentru protonarea la jumătate a hidrocarburilor respective (tabelul 1).

Hidrocarburile saturate având electroni implicaţi în legături foarte puternice σ C - C şi C - H sunt bazele cele mai slabe şi ca urmare sunt susceptibile de protonare numai în sisteme superacide [5], când are loc şi izomerizarea lor. La introducerea *n*-butanului sau a izobutanului în soluţie de "acid magic" ($HSO_3F + SbF_5$) în spectrul ^{1}H-RMN se pune în evidenţă numai carbocationul terţiar (1).

$$(CH_3)_3CH \xrightarrow[25^0C]{HSO_3F + SbF_5} \underset{(1)}{(CH_3)_3C^+ \; SbF_5FSO_3^-} + H_2 \xleftarrow{HSO_3F \; SbF_5} nC_4H_{10}$$

Tabelul 1

BAZICITATEA UNOR HIDROCARBURI

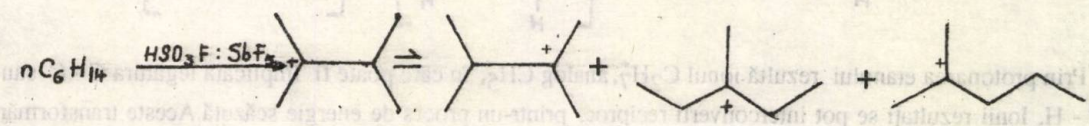
Hidrocarbura	Concentraţia H_2SO_4%, necesară protonării la jumătate a hidrocarburii	Funcţia de aciditate Hammett (H_0) corespunzătoare concentraţiei acidului
Izobutena	46	-3
Hexametilbenzen	90,5	-9
Antracen	87	-8,5
Tetracen	78	-7,1

Tabelul 2

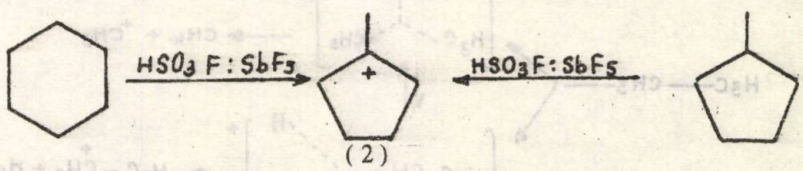
CIFRELE OCTANICE ŞI ECHILIBRELE TERMODINAMICE DE IZOMERIZARE A ALCANILOR C_4 - C_6 LA DIFERITE TEMPERATURI [9]

Hidrocarbura	C.O.	Temperatura, ^{0}C			
		-6	38	66	93
Butani					
izobutan	100	85	75	65	57
n--butan	94	15	25	35	43
Pentani					
izopentan	90	95	85	78	71
n-pentan	63	5	15	22	29
neopentan	116	0	0	0	0
Hexani					
2,2-dimetilbutan	94,6	57	38	28	21
2,3-dimetilbutan	95	11	10	9	9
2-metilpentan	66	20	28	34	36
3-metilpentan	75	8	13	15	17
n-hexan	32	4	11	14	17

Toţi izomerii hexanului ionizează în mediu superacid dând un amestec de trei ioni hexilici terţiari.



În execes de superacid atât ciclohexanul cât şi metilciclopentanul dau ionul metil-ciclopentilic, stabil la temperaturi scăzute [8].



(2)

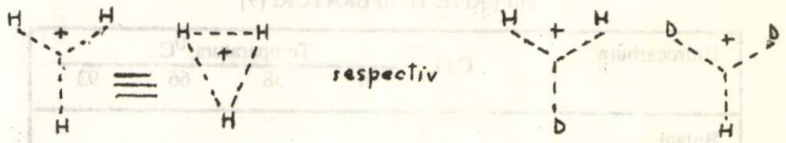
Chiar polietilena şi parafinele superioare, după numeroase reacţii de fragmentare pun în evidenţă în medii superacide cationul *t*-butilic(1). Funcţia de aciditate H_0 reprezintă deci o măsură a potenţialului de protonare al acizilor tari concentraţi şi poate servi mai ales pentru a prevedea activitatea lor catalitică.

Izomerizarea alcanilor este o reacţie de echilibru catalizată de diferiţi acizi tari. În timp ce catalizatorii uzuali devin activi numai la temperaturi de peste 100^0, sistemele superacide sunt capabile să provoace această izomerizare la temperatura camerei sau chiar la temperaturi mai scăzute. Avantajul important, alături de economia de energie este faptul că scăderea temperaturii favorizează temodinamic semnificativ formarea izomerilor ramificaţi (tabelul 2). În timpul izomerizării alcanilor superiori cracarea hidrocarburilor este o reacţie secundară nedorită, favorizată de creşterea temperaturii. Ea poate fi prevenită într-o mare măsură prin adaos de hidrogen gazos sub presiune care protejează centrele carbocationice(prin formarea carbocationilor pentacoordinaţi cu hidrogen) diminuând posibilitatea scindării legăturii C - C, reponsabilă de cracarea catalizată de acizi. Înţelegerea acestor fapte este dificilă fără aprofundarea unor proprietăţi ale sistemelor superacide şi ale conceptelor de carbocationi clasici şi neclasici.

Carbocationi clasici şi neclasici

Protonul liber, H^+ ca sarcină electrică pozitivă nu poate exista decât în fază gazoasă ($-H_0$ = 50-60). În faze condensate protonul este întotdeauna solvatat căci fiind lipsit de electroni şi cu dimensiuni reduse el se leagă uşor de o pereche de electroni neparticipanţi sau chiar implicaţi într-o legătură σ.

Deşi "acidul magic" ($HSO_3F + SbF_5$) nu este suficient de puternic pentru a protona molecula de H_2 a fost totuşi detectată prezenţa unei specii H_3^+ [10] şi s-a pus în evidenţă schimbul de hidrogen - deuteriu pentru moleculele de H_2 şi D_2. Ele nu se pot explica decât printr-o stare de tranziţie de tipul :

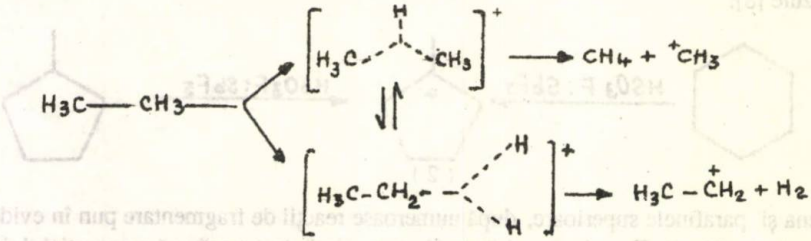


care reprezintă cele mai simple entităţi incluzând legătura tricentrică realizată prin doi electroni [11]. Ulterior specia a fost observată şi prin spectroscopie IR [12]. Nici metanul nu se dizolvă în sisteme superacide dar schimbul de hidrogen - deuteriu :

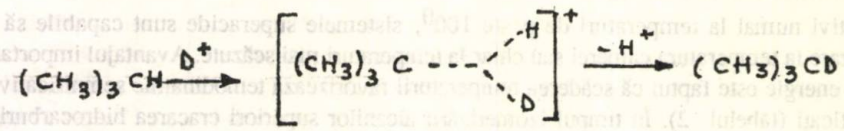
$$H_3C\text{-}D + HF : SbF_5 \rightarrow CH_4 + DF : SbF_5$$

ca şi tendinţa de oligomerizare a metanului în asemenea sisteme, cu posibilitatea decelării cationului *t*-butil, pledează pentru existenţa metanului protonat, ca ion părinte CH_5^+ pentacoordinat, cu legătură tricentrică de doi electroni :

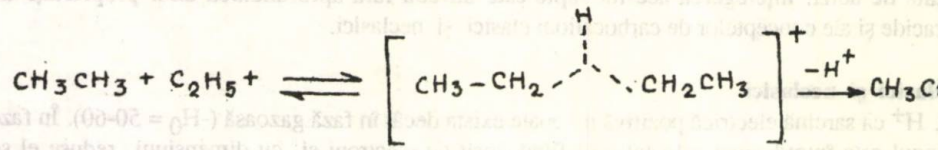
Prin protonarea etanului rezultă ionul $C_2H_7^+$, analog CH_5^+, în care poate fi implicată legătura C - C sau C - H. Ionii rezultaţi se pot interconverti reciproc, printr-un proces de energie scăzută. Aceste transformări sunt susţinute atât prin schimburi H - D în sisteme marcate cât şi prin formarea metanului ca produs secundar al scindării protolitice a etanului în sisteme superacide [13].



La temperaturi scăzute, în sisteme superacide se protonează (deuterează) numai legătura C - H terţiară a izobutanului, fără a interveni alte echilibre de protonare-deprotonare [14] .



În condiţii speciale s-a evidenţiat [15] şi specia protonată la legătura C - C a *n*-butanului, obţinut prin alchilarea unui mare exces de etan cu etilenă.



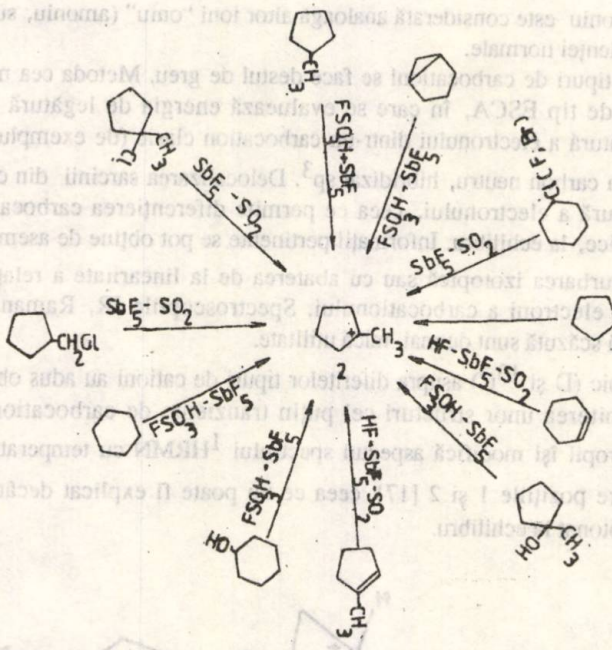
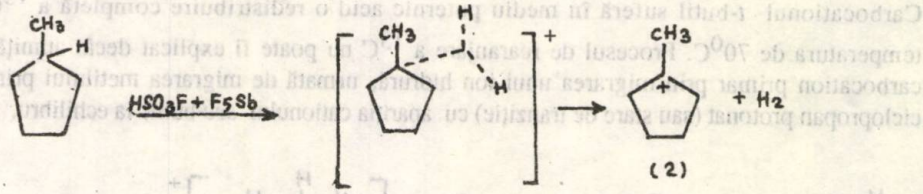


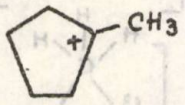
Fig.2. Formarea cationului 1-metilciclopentilic din diferiţi precursori

Deşi speciile protonate ale ciclohexanului şi metilciclopentanului nu au putut fi observate direct, independent de natura precursorului în sisteme superacide se obţine cationul 1-metil-1-ciclopentilic, având o mare stabilitat, (fig. 2) [16], ceea ce nu poate fi conceput fără admiterea prealabilă a speciilor protonate la legăturile C - C sau C - H ale precursorilor.



Plecând de la aceste experimente şi reprezentări, pentru specia de carbocation s-au definit, la limită, doi termeni :

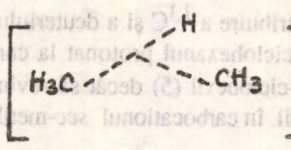
1. Carbocationi trivalenţi "clasici" = *ioni de carbeniu* care conţin un carbon hibridizat sp^2, cu şase electroni de valenţă, deci puternic deficitari în electroni, care tind să fie planari în absenţa unor constrângeri sterice, ca de exemplu $^+CH_3$ sau



Denumirea de ion de *carbeniu* este motivată de posibilitatea formală de obţinere prin protonarea carbenelor

$$(:CH_2 + H^+ \rightarrow {}^+CH_3)$$

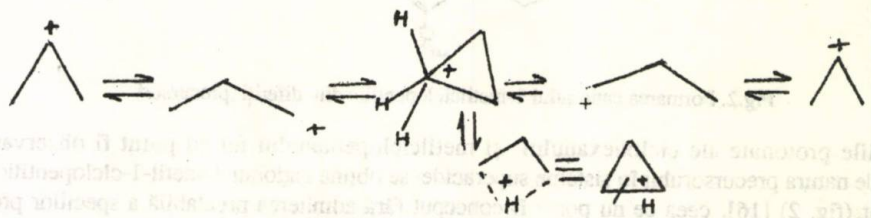
2. Carbocationi penta (sau superior)-coordinaţi, "neclasici", *ioni de carboniu*, care sunt înconjuraţi de opt electroni, din care o pereche de electroni (sau mai multe) sunt implicaţi în legături multicentrice, ca de exemplu $^+CH_5$,



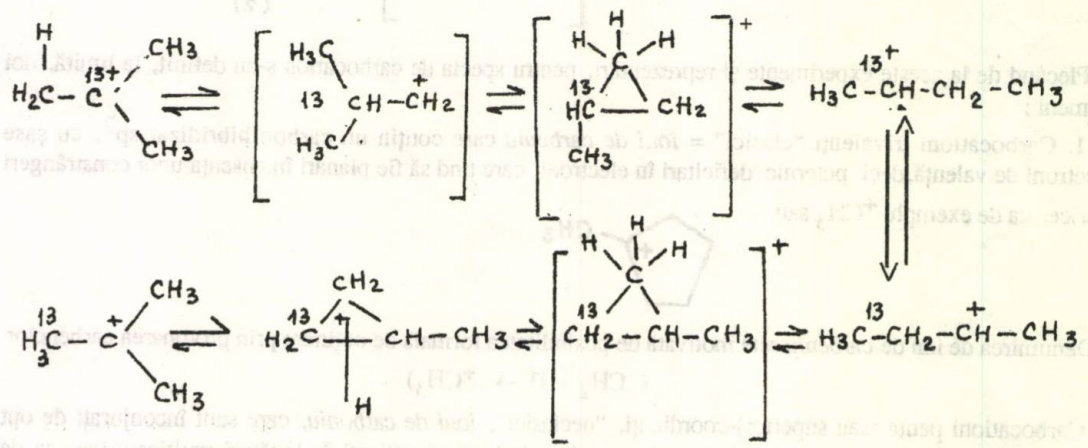
Denumirea de ion de carboniu este considerată analoagă altor ioni "oniu" (amoniu, sulfoniu, fosfoniu etc) cu coordinare superioară valenţei normale.

Diferenţierea celor două tipuri de carbocationi se face destul de greu. Metoda cea mai promiţătoare este spectroscopia electronică de tip ESCA, în care se evaluează energia de legătură a electronului 1s al carbonului. Energia de legătură a electronului dintr-un carbocation clasic (de exemplu *t*-butil) este cu 4eV mai mare decât cea dintr-un carbon neutru, hibridizat sp^3. Delocalizarea sarcinii din centrul cationic scade de obicei energia de legătură a electronului, ceea ce permite diferenţierea carbocationilor neclasici de speciile carbocationice clasice, la echilibru. Informaţii pertinente se pot obţine de asemenea prin RMN (mai ales ^{13}C) asociată cu perturbarea izotopică sau cu abaterea de la linearitate a relaţiilor Hammett, prin modificarea deficienţei în electroni a carbocationului. Spectroscopiile IR, Raman şi UV sau studiile calorimetrice la temperatură scăzută sunt de mai mică utilitate.

Studiile de marcaj izotopic (D şi ^{13}C) asupra diferitelor tipuri de cationi au adus observaţii suplimentare greu de explicat fără admiterea unor structuri cel puţin tranziente de carbocationi neclasici. Astfel, carbocationul [$2^{13}C$] izopropil îşi modifică aspectul spectrului ^{1}HRMN cu temperatura şi îşi redistribuie marcajul ^{13}C uniform între poziţiile 1 şi 2 [17], ceea ce nu poate fi explicat decât prin admiterea unei structuri de ciclopropan protonat la echilibru.

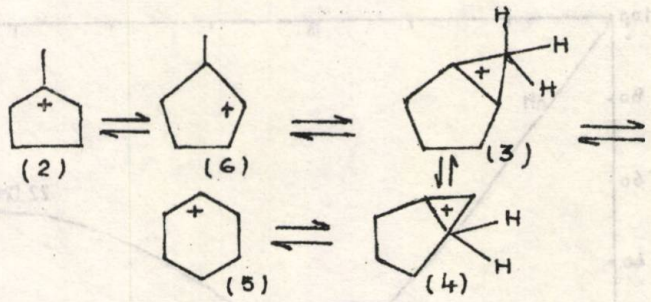


Carbocationul *t*-butil suferă în mediu puternic acid o redistribuire completă a ^{13}C[18] în 24 h, la temperatura de 70^0C. Procesul de rearanjare a ^{13}C nu poate fi explicat decât admiţând formarea unui carbocation primar prin migrarea unui ion hidrură, urmată de migrarea metilului prin intermediul unui ciclopropan protonat (sau stare de tranziţie) cu apariţia cationului *sec*-butil, la echilibru.



Energia de activare a acestui proces, de aproximativ 30 kcal/mol, corespunde diferenţei de energie între cationii *t*-butil şi izo-butil primar [17].

Folosind tehnici asemănătoare de redistribuire a ^{13}C şi a deuteriului din carbocationul metilciclopentilic metil-deuterat s-a demonstrat [19] că biciclohexanul protonat la carbonul din punte (4) se deschide mai repede pentru a forma carbocationul sec-ciclohexil (5) decât să revină la carbocationul (3) de ciclopropan protonat, rezultat din migrarea grupei metil în carbocationul *sec*-metilciclopentil (6).

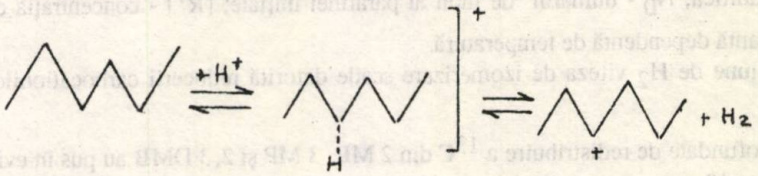


Raportul termodinamic pentru izomerizarea hidrocarburilor ciclice neutre [20], favorabil ciclohexanului este cu totul diferit faţă de izomerizarea ionilor respectivi. Diferenţa de energie (circa 10 kcal/mol) între cationul ciclohexil secundar (6) şi cel terţiar metilciclopentil (2) explică de ce în mediu superacid se poate evidenţia doar ultimul [8].

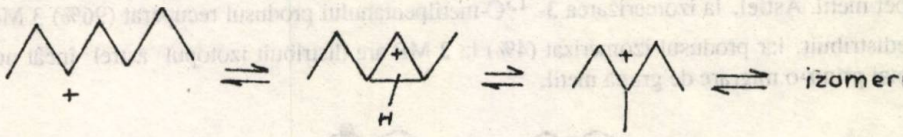
Izomerizarea alcanilor

În lumina datelor prezentate, izomerizarea n-alcanilor în mediu superacid reprezentată pentru *n*-hexan are loc în trepte :

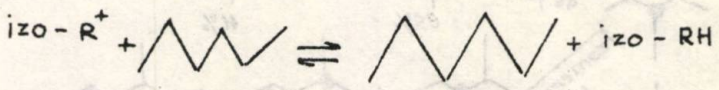
Treapta 1. Formarea ionului de carbeniu (prin carbocation neclasic).



Treapta 2. Izomerizarea carbocationului prin transfer de hidrură, alchil şi ciclopropan protonat.



Treapta 3. Transfer de hidrură de la alcan la ionul de carbeniu.



Procesul de izomerizare este cationic înlănţuit; treapta întâi este stoichiometrică, iar treptele 2 şi 3 formează un ciclu catalitic cuprinzând generarea continuă a carbocationilor prin transfer de hidrură de la o nouă moleculă de hidrocarbură (treapta 3) şi izomerizarea carbocationului (treapta 2). Ciclul este controlat, dependent de condiţiile de lucru de doi parametri cinetici şi doi termodinamici. Treapta 2 este controlată cinetic de vitezele de transpoziţie ale hidrogenului, ale grupelor alchil şi formarea ciclopropanului protonat şi termodinamic controlat de stabilitatea relativă a carbocationilor secundari şi terţiari. Treapta 3 este controlată cinetic de transferul de hidrură de la hidrocarbura iniţială şi de stabilitatea termodinamică relativă a diferitelor hidrocarburi izomere. În prezenţa unui exces de hidrocarbură la echilibru cu faza catalitică şi timp de contact prelungit se atinge distribuţia termodinamică a hidrocarburilor izomere. Cu exces de acid compoziţia produsului reflectă stabilitatea termodinamică relativă a carbocationilor intermediari [21].

Dependenţa distribuţiei izomerilor hexanului de timpul de reacţie, la 20^0C cu catalizator HF: SbF_5 este redată în figura 3.Concentraţia 2-metilpentanului (2 MP), 3-metilpentanului (3 MP) şi 2,3-dimetilbutanului (2,3 DMB) atinge maximul la acelaşi timp şi corespunde calculului termodinamic, în timp ce 2,2-dimetilbutanul apare mult mai încet.Constanta de viteză experimentală k_1 a izomerizării este dată de relaţia :

$$k_1 = k_{sp} \cdot [R^+] \, \beta \frac{N_c}{N_o}$$

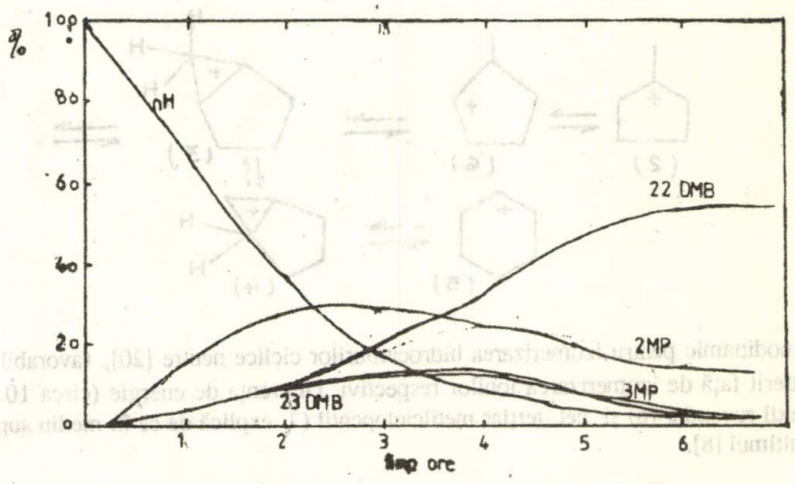
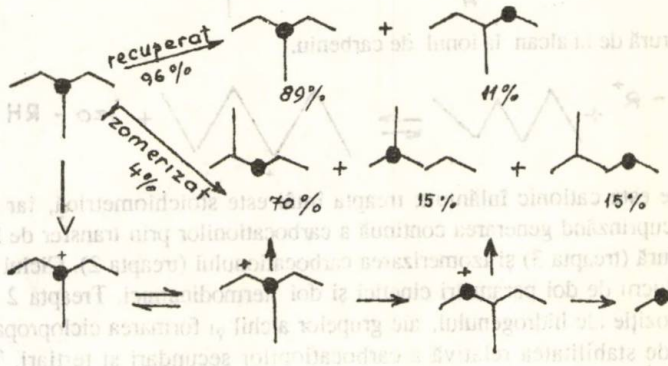


Fig.3.Distribuţia izomerilor hexanului cu timpul de reacţie la izomerizarea *n*-hexanului în sisteme superacide

unde β este coeficientul de repartiţie al parafinei între faza catalitică şi hidrocarbură; N_c - numărul de moli din faza catalitică; N_0 - numărul de moli ai parafinei iniţiale; $[R^+]$ - concentraţia carbocationilor, iar k_{sp} este o constantă dependentă de temperatură.

Sub presiune de H_2 viteza de izomerizare scade datorită reducerii carbocationilor la alcani, ca treaptă reversibilă.

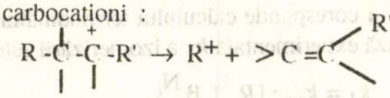
Studii aprofundate de redistribuire a ^{13}C din 2 MP, 3 MP şi 2, 3 DMB au pus în evidenţă [22] că viteza de redistribuire a ^{13}C este mult mai redusă decât viteza de izomerizare şi că migrarea grupei etil este mai rapidă decât a grupei metil. Astfel, la izomerizarea 3- ^{13}C-metilpentanului produsul recuperat (96%) 3 MP conţine 11% ^{13}C redistribuit, iar produsul izomerizat (4%) la 2 MP are distribuit izotopul astfel încât nu poate fi explicat numai printr-o migrare de grupă metil.



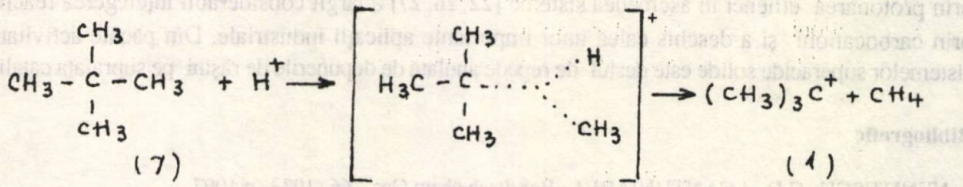
Dependent de condiţiile de reacţie şi de catalizatorul folosit viteza de migrare a grupelor metil faţă de etil se modifică [23].

Reacţii ce însoţesc izomerizarea : scindarea şi alchilarea alcanilor

Studiul aprofundat al reacţiilor de izomerizare a alcanilor în sisteme superacide a arătat că în afara scindărilor legăturilor β C - C din carbocationi :

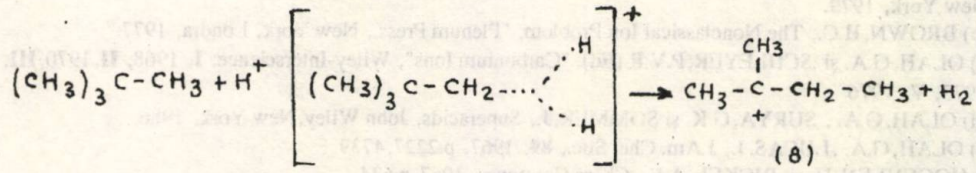


au loc şi protolize ale legăturilor C - C sau C - H. Astfel, protoliza neopentanului (7) are loc pe seama protonării legăturii σ C-C când rezultă carbocationul *t*-butil şi metan :



(7) (1)

În condiţii puţin diferite se obţine şi ionul t-pentilic (8) pe seama protolizei legăturii C - H urmată de izomerizare [4c, 24].

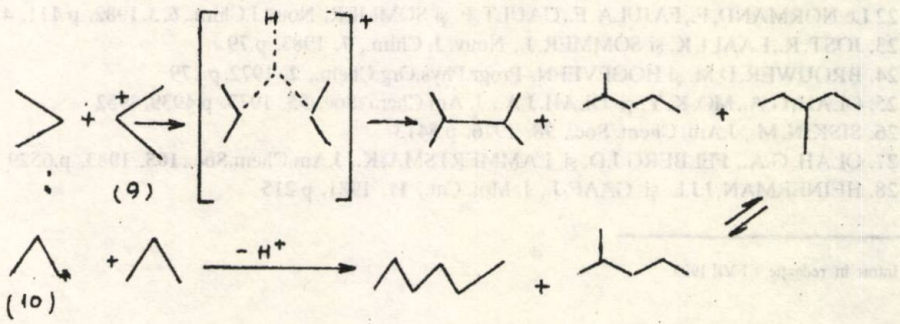


(8)

În metilciclopentan protonarea legăturii C - C duce la deschiderea ciclului mai uşor decât la scindarea neopentanului şi se formează ioni *t*-hexilici [8].

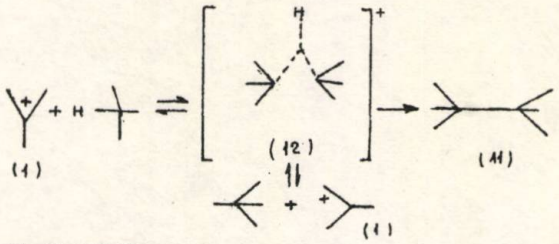
Urmărindu-se alchilarea alcanilor inferiori cu carbocationi în condiţii superacide [25] s-a putut stabili chiar o ordine a reactivităţii legăturilor C - C şi C - H din alcani :terţiar C-H > C-C > secundar C-H >> primar C-H

Distribuţia izomerilor C_6 ca şi redistribuirea $^{13}C_1$-$^{13}C_2$ din cationul izopropil (9) demonstrează că la alchilarea propanului cu cationul izopropil participă ca intermediar şi cationul *n*-propil (10), exprimată prin reacţiile :



(9) (10)

Deşi procesele de transfer de hidrură predomină la alchilarea izobutanului cu cationul *t*-butil, în compoziţia octanilor izomeri se formează totuşi şi cantităţi reduse de 2,3,3,3-tetrametilbutan (11), ceea ce demonstrează că intermediarul sau starea de tranziţie pentacoordinată (12) nu este lineară, în ciuda naturii tensionate a sistemului.



(1) (12) (11) (1)

Oligomerizarea metanului în sisteme superacide ca şi alchilarea alcanilor inferiori cu cationul etil generat prin protonarea etilenei în asemenea sisteme [22, 26, 27] a lărgit considerabil înţelegerea reacţiilor ce decurg prin carbocationi şi a deschis calea unor importante aplicaţii industriale. Din păcate activitatea catalitică a sistemelor superacide solide este destul de repede anulată de depunerile de răşini pe suprafaţa catalizatorului [28].

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C.D. şi CANTUNIARI, I., Ber.dtsch.chem.Ges., **66**, 1933, p.1097
2. NENIŢESCU. C.D. şi DRĂGAN, A., Ber.dtsch.chem.Ges., **66**, 1933, p. 1892
3. NENIŢESCU, C.D., AVRAM, M. şi SLIAM, E., Bull.Soc.Chim.France, 1955, p. 1266
4. a) *** Topics in Current Chemistry nr.80, "In Memory of H.L. Meerwein", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
   b) BROWN, H.C., The Nonclassical Ion Problem, "Plenum Press., New York, Londra, 1977.
   c) OLAH, G.A. şi .SCHLEYER, P.V.R (Ed): "Carbonium Ions", Wiley-Interscience, **I**, 1968, **II**, 1970, **III**, 1972, **IV**, 1973, **V**, 1976
   d) OLAH, G.A. , SURYA, G.K. şi SOMMER, J., Superacids, John Wiley, New York, 1986
5. a) OLAH, G.A. , LUCAS, J., J.Am. Che. Soc., **89**, 1967, p.2227, 4739
   b) HOGEVEEN, H. şi BICKEL, A.F., Chem.Commun., 1967, p.634
6. OLAH, G.A., Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **12**, 1973, p.173
7. GILLESPIE, R.J şi PEEL, T.E., J.Am.Chem.Soc., **95**, 1973p. 5173
8. OLAH, G.A. şi LUKAS, J., J.Am.Chem.Soc., **90**, 1968, p.933
9. ASINGER, F., :"Paraffins", Pergamon Press, New York, 1968, p.695
10. GILLESPIE, R.J. şi PEZ, G.P., Inorg.Chem., **8**, 1968, p.1253
11. OLAH, G.A., SHEN, J. şi SCHLOSBERG, R.H., J.Am.Chem.Soc., **95**, 1973, p.4957
12. OKA, T., Phys.Rev.Lett., **43**, 1980, p.531
13. OLAH, G.A., KLOPMAN, G. şi SCHLOSBERG, J.Am.Chem.Soc., **91**, 1969, p.3261
14. OLAH, G.A., HALPERN, Y., SHEN, J. şi MO, Y.M., J.Am.Chem.Soc., **93**, 1971, p.1251
15. SCHLOSBERG.R.H., SISKIN, M., KOCSI, W.P. şi PARKER, F.J., J.Am.Chem.Soc. **98**, 1976, p.7723
16. SAUNDERS, M. şi BUDIANSKY, S.P., Tetrahedron, **35**, 1979, p.929
17. SAUNDERS, M., VOGEL, P., HAGEN, E.L. şi ROSENFELD, J., Acc.Chem. Res., **6**, 1973, p.53
18. PRAKASH, G., HUSAIN, A şi OLAH, G.A., Angew, Chem., **95**, 1983, p.51
19. SAUNDERS, M. şi ROSENFELD, J., J.Am.Chem.Soc., **91**, 1968, p.7756
20. LAALI, K., MULLER, M. şi SOMMER, J., Chem.Commun., 1980, p.1088
21. BONNIFAY, R., TORCK, B. şi HELLIN, J.M., Bull.Soc.Chim.Fr., 808, 1977, p.1057; 1978, p.36
22. Le NORMAND, F., FAJULA, F., GAULT, F. şi SOMMER, Nouv.J.Chim., **6**, **3**, 1982, p.411, 417
23. JOST, R., LAALI, K. şi SOMMER, J., Nouv. J. Chim., **7**, 1983, p.79
24. BROUWER, D.M. şi HOGEVEEN, Progr.Phys.Org.Chem., **2**, 1972, p.179
25. OLAH, G.A., MO, K, Y. şi OLAH, J.A., J. Am.Chem .Soc., **95**, 1973, p.4939, 4952
26. SISKIN, M., J.Am. Chem. Soc., **98**, 1976, p.5413
27. OLAH, G.A., FELBERG, J.D. şi LAMMERTSMA, K., J.Am.Chem.Soc., **105**, 1983, p.6529
28. HEINERMAN, J.J.L. şi GAAF, J., J. Mol. Cat., **11**, 1981, p.215

Intrat în redacţie : 1 VII 1993

RODICA MARIANA ION

Studiul spectrofotometric al reacţiei de fotodegradare a tetrafenilporfinei

Efectul de solvent

C.Z.: 535.243

In this paper we are studying the photodegradation reaction of tetraphenylporphine in different media containing different solvents: benzene, pyridine, piperidine, nitromethane, nitrobenzene, n-pentanol, n-hexanol, n-dodecanol.

The correlation between the solvents properties and the photodegradation reaction mechanism of TPP, are studied.

Tetrafenilporfina (TPP) este un compus porfirinic cu importante aplicaţii în domenii diverse : biologie, medicină, chimie, conversie de energie solară.

Datorită uşurinţei cu care acest compus este degradat în prezenţa luminii şi a oxigenului atmosferic, eforturile cercetătorilor se îndreaptă continuu spre elucidarea mecanismelor, care concură la distrugerea macrociclului porfirinic şi mai ales spre noi modalităţi de stabilizare a acestor compuşi [1, 2, 3].

Pentru elucidarea mecanismului responsabil de apariţia acestor procese, s-a observat că, dependenţa vitezei reacţiei de fotodegradare de caracteristicile solventului în care se lucrează, oferă informaţii preţioase.

Lucrarea de faţă îşi propune abordarea unui studiu al reacţiei de fotodegradare a tetrafenilporfirinei în diferiţi solvenţi, evidenţiindu-se efectele de solvent asupra vitezei de reacţie.

Partea experimentală

Procedeu experimental

Reacţia de fotodegradare a TPP s-a urmărit spectrofotometric utilizând un spectrofotometru SPECORD UV-VIS KARL ZEISS JENA.

Iradierea soluţiilor de TPP s-a realizat cu o lampă cu vapori de mercur de medie presiune de 250 W (tip ROMLUX).

Solvenţii utilizaţi s-au caracterizat prin indice de refracţie (n), constanta dielectrică (ε), moment de dipol (μ), indice de polaritate ($E_T(30)$) şi prin valorile scalei parametrice KAMLET şi TAFT [3-6].

Materiale utilizate

Tetrafenilporfina (TPP) s-a preparat şi s-a purificat în laborator, după metodele expuse în literatură [7, 8].

Ca solvenţi de lucru s-au utilizat : benzen(Reactivul) distilat şi uscat pe sodiu metalic, piridina (Merck), piperidina (Fluka), nitrometan (Austranal), nitrobenzen (preparat şi purificat în laborator [9], *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-dodecanol (Fluka).

Chim. RODICA MARIANA ION, ZECASIN S.A. - Bucureşti

Rezultate şi discuţii

Tetrafenilporfina prezintă în vizibil un spectru de absorbţie de tip "aetio", format din banda Soret, situată în jurul valorii 420 nm, şi din alte patru benzi dispuse în ordine descrescătoare în domeniul 500-700nm (IV>III>II>I).

Valorile maximelor de absorbţie pot varia în funcţie de solventul utilizat după cum se observă în tabelul 1.

Este bine cunoscut faptul că TPP suferă un proces de fotodegradare în urma iradierii cu radiaţie luminoasă în prezenţa oxigenului atmosferic şi în soluţie [10]. Acest proces de fotodegradare poate fi încetinit şi chiar stopat, dacă se modifică corespunzător mediul (solventul).

În figura 1 se prezintă scăderea de concentraţie a unei soluţii de TPP 10^{-4}M supusă procesului de fotodegradare în diverşi solvenţi.

Tabelul 1

MAXIMELE DE ABSORBŢIE LA TPP ÎN DIFERIŢI SOLVENŢI

Solvent utilizat	Banda Soret	IV	III	II	I
		nm			
Tetraclorură de carbon	416	520	540	590	640
Benzen	418	515	549	592	649
Piridina	420	517	560	600	650
Piperidina	420	514	544	589	640
Nitrometan	416	518	554	592	652
Nitrobenzen	426	517	552	593	651
n-Pentanol	418	514	548	585	625
n-Hexanol	419	516	549	594	655
n-Dodecanol	420	517	550	595	661

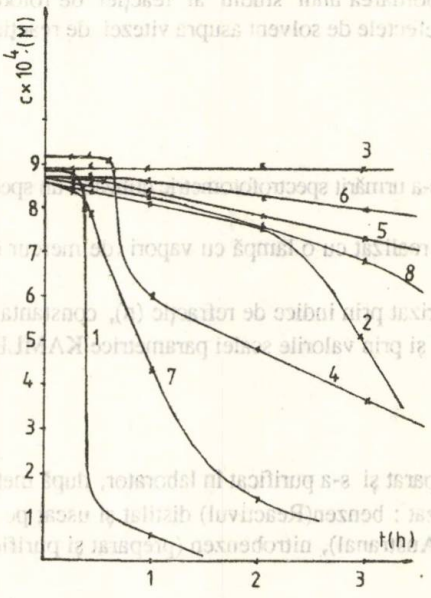


Fig.1. Scăderea concentraţiei de TPP 10^{-4} M în diferiţi solvenţi: *1*-benzen; *2*-piridină; *3*-nitrobenzen; *4*-nitrometan; *5*-*n*-pentanol; *6*–*n*-hexanol; *7*-piperidină; *8*-*n*-dodecanol

Tabelul 2

CARACTERISTICILE SOLVENŢILOR ÎN CARE SE DESFĂŞOARĂ REACŢIA DE FOTODEGRADARE

Solvent	Indice de refracţie, n	Constanta dielectrică, ε	Moment de dipol, μ	Parametru $E_T(30)$	Parametru bazicitate, β	Parametru aciditate, α	Parametru polaritate, π
Tetraclorură de carbon	1,473	2,2	0	32,5	0,068	0,135	0,267
Benzen	1,496	2,27	0	34,5	0,101	0	0,59
Piridina	1,538	12,3	2,43	40,2	0,174	0,772	0,707
Piperidina	1,453	5,8	1,15	35,5	0,529	0,033	0,298
Nitrometan	1,379	35,94	3,56	46,3	0,345	0,704	0,812
Nitrobenzen	1,552	34,83	4,69	42	0,232	0,555	0,748
n-Pentanol	1,409	13,9	1,70	49,1	-	-	-
n-Hexanol	1,462	13,3	1,55	48,8	-	-	-
n-Dodecanol	0,820	-	-	46,7	0,712	0,577	0,524

Pentru descrierea efectelor solvenţilor în procesele ce au loc în soluţii, s-au elaborat o serie de modele empirice, ce au la bază una sau mai multe scale dependente de parametrii fizico-chimici [11]. Printre acestea, din punct de vedere practic, se remarcă scalele parametrice KAMLET şi TAFT [12-16]. La acestea se adaugă valorile parametrului de polaritate $E_T(30)$ [17].

În tabelul 2 sunt prezentate caracteristicile solvenţilor utilizaţi în experimentările de fotodegradare a TPP.

Pentru explicarea aspectelor legate de fotodegradarea TPP în diferiţi solvenţi, este necesară considerarea a mai multor aspecte legate de influenţele solvenţilor asupra TPP.

1. Creşterea polarităţii solventului duce la scăderea vitezei de fotodegradare a TPP, deci la stabilizarea ei (cazul nitrobenzen, piridină, alcool *n*-dodecilic, care prezintă cele mai mari valori $E_T(30)$ faţă de solvenţii neutri). Solvenţii polari pot interveni atât prin mecanisme cu transfer de energie, cât şi prin mecanisme cu transfer de sarcină, putând elimina din lanţul de reacţii fotodegradative acele reacţii, prin care se formează specii ale TPP sau O_2 radicalice [19].

2. Absenţa din structura solventului a unui ciclu aromatic, duce la creşterea vitezei de fotodegradare a TPP(cazul piperidina comparativ cu piridina şi cazul nitrometan comparativ cu nitrobenzen). Aceasta se datorează lipsei fenomenului de delocalizare la nivel de solvent şi care influenţează gradul de delocalizare la nivel TPP.

În acest sens, rezultatele sunt în concordanţă cu literatura [20], care afirmă că scăderea gradului de delocalizare a electronilor unei substanţe determină creşterea vitezei de reacţie.

În plus, prin iradiere solvenţii alifatici suportă reacţii de scindare cu generare de radicali liberi, aceştia din urmă antrenând un lanţ de reacţii fotodegradative a TPP.

3. În cazul utilizării alcoolilor drept solvenţi, viteza reacţiei de fotodegradare a TPP scade datorită formării unor legături de hidrogen între gruparea OH alcoolică (donoare de protoni) şi atomul N sau gruparea NH de la macrociclul porfirinic (acceptor de protoni) [21]. În sprijinul acestei ultime ipoteze, vin următoarele argumente :

a) maximele de adsorbţie corespunzătoare tranziţiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ se deplasează spre regiunea roşie a spectrului faţă de un solvent nepolar, datorită unei redistribuiri a electronilor şi a deplasării densităţii electronice pe porţiuni periferice ale moleculei;

b) maximele de adsorbţie corespunzătoare tranziţiilor $n \rightarrow \pi^*$ se deplasează spre regiunea albastră a spectrului, deoarece are loc o excitare a electronilor de nelegătură localizaţi pe gruparea acceptoare de electroni către orbitalul π^*, care deplasează densitatea de electroni departe de gruparea acceptoare. Aceasta duce la o scădere a energiei orbitalului *n* cu o cantitate aproximativ egală cu energia legăturii de hidrogen;

c) energia asociată cu absorbţia în alcool şi în tetraclorură de carbon (solventul inert) este cuprinsă în intervalul 0-5 kcal/mol în bună concordanţă cu energiile asociate legăturii de hidrogen;

d) solvatarea unor radicali liberi prin legături de hidrogen scade viteza lor de reacţie cu alţi radicali. Viteza globală a reacţiei de fotodegradare scade în prezenţa unui astfel de sistem protic, deoarece legătura de hidrogen frânează reacţia de propagare;

e) legătura de hidrogen formată a fost evidenţiată prin spectrofometrie în IR, în domeniul 3200-3300 cm^{-1}.

Concluzii

Prin iradiere cu radiaţie luminoasă în prezenţa oxigenului atmosferic, TPP se fotodegradează cu viteză diferită, în funcţie de solventul utilizat şi de proprietăţile acestuia.

S-a constatat că fotostabilitatea TPP creşte cu creşterea indicelui de refracţie, a constantei dielectrice, a momentului de dipol, a parametrului de polaritate corespunzătoare solventului, dar şi a gradului de delocalizare la nivel TPP, în special, cu formarea legăturilor de hidrogen între TPP şi solventul utilizat.

Studiile întreprinse prezintă importanţă, deoarece TPP se utilizează pe scară largă ca fotosensibilizator în reacţiile de conversie şi stocare a energiei solare.

Bibliografie

1. TEODORESCU, L., ION, R.M., BĂDICA, D. şi BELSADSKI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr, 3, 1988, p.132
2. ION, R.M., TEODORESCU, L., MANDRAVEL, C., VOLANSKI, E. şi HILLEBRAND, M., Rev.Chim (Bucurşti), **41**, nr.2, 1990, p.124
3. LOURIE, Y., Aide-memoire de chimie analytique, Ed.Moscova, 1975
4. STRAT, M. şi SPULBER, V., Introducere în spectroscopia mediilor condensate, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1981
5. FOSTER, R., Organic Charge - transfer complexes, Academic Press, Londra, 1969
6. TOMMOLA, E. şi KAURANEN, P., Acta.Chim.Scand., **8**, 1954, p.1152
7. ADLER, A.D., J. Org.Chem., **32**, 1966, p.476
8. BARNETT, G.H., HUDSON, M.F. şi SMITH, K.M., J.Chem.Soc.Perkin, Trans, I, 1975, p.1401
9. ***, Lucrări practice de chimie organică, Ed.Tehnică, 1958, p.121
10. RĂILEANU, M., Influenţa mediului asupra reactivităţii chimice, Scrisul Românesc, Craiova, 1987
11. FUHRHOP, J.H., Ann. N. Y. Acad.Sci., 1970, p.533
12. TAFT, R.W. şi KAMLET, M.J., J.Amer.Chem.Soc., **98**, 1986, p.377, 2886
13. YOKOYAMA, T., TAFT, R.W. şi KAMLET, M.J., Aust.J.Chem., **36**, 1983, p.701
14. PYTELA, O., Collect.Czech.Chem.Commun., **54**, 1989, p.136
15. KUNDU, K.K., J.ChemSoc., Dalton Trans., **3**, 1972, p.373
16. HOOVER, T.B., J.Phys,. Chem., **73**, 1969, p. 57
17. LANGHALS, P., Nouv.J.Chim., **5**, 1981, p.97
18. SAPOHIDINOV, K.J., BÂLEVA, I.M., DJAGAROV, V.M. şi GURINOVICI, G.P., J.Fiz. Kh., **T.XXXV**, V 2 1981, p.280
19. GOSE, G.S., WHITTEN, D.G. şi GIANNOTTI, C., Chem.Phys.Lett, **67**, 1979, p.511
20. GRIM, H.G., RUF, M. şi WOLFF, H., Z.Physik.Chem., B. 13, 1931, p.301
21. ION, R.M şi MANDRAVEL, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr.1, 1993, p.61

Intrat în redacţie : 17 IX 1990

GHEORGHE FĂGĂDAR - COSMA
IOAN RĂDOI

Oxidarea dextranului 2000 - 5000 cu iod generat electrochimic

C.Z.: 541.138.2

The dextrane, having its molecular mass of 2000 to 5000, presents a strongly reducing character due to the glicezidic-hydroxile in the rest of terminal glucose. The initial reducing capacity, of approximately 8% glucose, can be reduced below 2% by dextrane oxidation with iodine electrochemically generated from iodide and continuously regeneraled during the reaction. To this end graphite electrodes were used, and the most convenient concentrations of the electrolyte are as follows : 200 g/l dextrane; 0.05 M potassium iodide; 0.15 M sodium carbonate and 0.1 M sodium chloride. The current anode density is of 80 A/m^2, and the current volumetric density of 1 A/l, the process taking place at ambient temperature and resulting in a product free of toxic compounds.

Dextranul este un compus polizaharidic format din resturi de glucoză legate prin legături 1,6-α-glicozidice. Restul de glucoză terminal, cu un hidroxil glicozidic liber, prezintă tautomerie exociclică tipică pentru acest tip de compuşi, forma ciclică semiacetalică fiind în echilibru cu forma carbonilică aciclică.

Caracterul reducător al dextranului, datorat restului de glucoză menţionat, este cu atât mai important cu cât masa moleculară a dextranului este mai mică, În cazul utilizării dextranului 2000-5000 în scop clinic, se impune diminuarea caracterului reducător, ceea ce se poate realiza prin reducerea sau oxidarea grupării carbonilice răspunzătoare pentru acest neajuns.

Reducerea se poate efectua prin hidrogenare catalitică [1] sau cu amalgam de sodiu [2], iar pentru oxidare se poate utiliza bromul în prezenţă de borat ca tampon [3]. S-a menţionat şi posibilitatea oxidării dextranului cu brom generat electrochimic din bromură [4]. Anterior s-a arătat posibilitatea utilizării iodului generat electrochimic pentru realizarea acestui scop şi avantajele pe care le prezintă [5].

Faţă de procedeele chimice obişnuite, procedeele electrochimice de oxidare prezintă avantajul unor consumuri mai mici de reactivi, realizându-se implicit mai uşor separarea şi purificarea produsului de reacţie. Procedeele electrochimice sunt mai simplu de controlat şi operează, în general, în condiţii mai blânde de reacţie, decât procedeele chimice, dacă sunt alese corespunzător condiţiile de lucru.

Oxidarea cu iod a dextranului este mai selectivă decât oxidarea cu brom, gradul de eliminare a capacităţii reducătoare a dextranului fiind mai mare în primul caz. Date fiind avantajele lucrului cu iod, menţionate şi în brevetul amintit [5], în această lucrare s-a propus prezentarea detaliată a influenţei parametrilor de lucru asupra procesului de oxidare electrochimică a dextranului, utilizând iodul ca mediator de reacţie şi tampon de potenţial.

Ing. GHEORGHE FĂGĂDAR - COSMA, Laboratorul de Energetică Electrochimică - Timişoara.
Prof.dr.ing. IOAN RĂDOI, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

Reacţiile de bază ale procesului de oxidare a dextranului cu iod generat electrochimic din iodură constau în generarea anodică a iodului (1) urmată de reacţia acestuia cu dextranul în soluţie (2), obţinând carboxidextran şi iodură.

$$2\,I^- \rightarrow I_2 + 2\,e \qquad (1)$$

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + I_2 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2(CHOH)_4\text{-}COOH + 2\,HI \qquad (2)$$

R = rest de dextran

După cum se poate observa în ecuaţiile de reacţie (1) şi (2), iodul este un mediator de reacţie generat anodic din iodură, care realizează transferul de sarcină între substratul organic şi electrod, el regăsindu-se apoi în forma iniţială de iodură. O implicaţie de bază a acestui tip de reacţie o constituie posibilitatea utilizării agentului de oxidare în cantităţi mult mai mici faţă de cele stoichiometric necesare.

Partea experimentală

În determinările experimentale s-a utilizat dextran cu masa moleculară cuprinsă între 2000-5000, obţinut la Întreprinderea de Medicamente-Bucureşti. Celelalte substanţe utilizate au fost de tip p.a.

Pentru trasarea curbelor de polarizare s-a utilizat o celulă de electroliză din sticlă, cu anod din bară de grafit (partea activă fiind secţiunea transversală), catod din platină şi frită separatoare a compartimentelor electrodice. Ca electrod de referinţă s-a utilizat un electrod saturat de calomel.

Pentru electroliza în regim galvanostatic s-au utilizat celule de electroliză necompartimentate de diferite capacităţi, de la 100 la 800 ml. Electrozii s-au confecţionat din grafit, fiind sub formă de bare sau plăci aşezate faţă în faţă. Electrolitul a fost puternic agitat fie cu ajutorul unui agitator, fie cu ajutorul unei pompe de recirculare, astfel ca să se realizeze o dispersie rapidă şi uniformă a iodului de pe electrozi în soluţie.

Modul general de lucru în cazul electrolizei galvanostatice a constat în electrolizarea unei soluţii apoase conţinând iodură de potasiu(generatorul agentului de oxidare), dextran(substratul organic supus oxidării), carbonat de sodiu (pentru alcalinizare) şi o clorură de sodiu (pentru mărirea conductivităţii soluţiei şi este conţinută în soluţiile de dextran rezultate în procesul de obţinere a acestuia). După trecerea cantităţii de electricitate corespunzătoare, s-a determinat capacitatea reducătoare reziduală a dextranului atât prin analiza soluţiei electrolizate, cât şi a produsului final solid, izolat din aceasta prin precipitare cu etanol, după o prealabilă acidulare cu acid clorhidric. Produsul final s-a purificat prin dizolvare în apă caldă (40-50^{0}C), reprecipitare cu etanol şi uscare în etuvă la 60^{0}C.

Caracterul reducător al dextranului s-a determinat analitic prin tratare cu iod în exces într-o soluţie tampon de carbonat de sodiu şi iodură de potasiu şi retitrarea excesului de iod cu tiosulfat de sodiu în mediu de acid clorhidric. Capacitatea reducătoare s-a exprimat în procente de glucoză(% Gl), reprezentând ponderea resturilor de glucoză terminale, care posedă un hidroxil glicozidic, pondere exprimată printr-un conţinut echivalent de glucoză.

Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare trasate pentru descărcarea anodică a iodului din iodură în lipsa dextranului, prezintă un palier al curentului limită bine determinat şi proporţional cu concentraţia iodurii. Experimental s-a observat că valorile curenţilor limită în soluţia, ce conţine dextran, depind puternic nu doar de concentraţia iodurii de potasiu, ci şi de concentraţia dextranului. Această interdependenţă este prezentată în figura 1 şi s-a obţinut utilizând o soluţie apoasă de clorură de sodiu 0,1 N cu concentraţii variabile de iodură de potasiu şi dextran. Viteza de polarizare a fost de 300 mV/min.

De dependenţa densităţii de curent limită de concentraţiile iodurii de potasiu şi a dextranului trebuie să se ţină seama la stabilirea valorilor concrete de lucru ale celor trei parametri, în realizarea practică a procesului. Aceste valori, ce reies din grafic, reprezintă nişte limite pentru parametrii respectivi, cu atât mai mult cu cât ele se consideră pentru faza iniţială a sintezei în regim galvanostatic, când viteza de reacţie a iodului cu dextranul este maximă, reacţia decurgând în masa de electrolit.

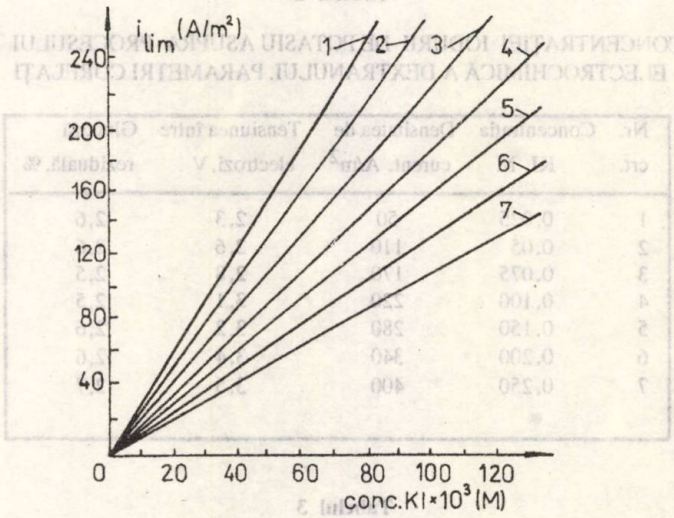


Fig.1. Dependenţa densităţii de curent limită de concentraţia iodurii de potasiu şi a dextranului . Concentraţia dextranului, în g/l, este: zero pentru curba *1*;50 - *2*; 100 - *3*; 150 - *4*; 200 - *5*; 250 - *6* şi 300 pentru curba *7*.

Concentraţia dextranului din soluţia supusă electrolizei influenţează valoarea densităţii de curent limită de oxidare a iodurii la iod, în sensul scăderii acesteia odată cu creşterea concentraţiei dextranului, după cum reiese din figura 1. Aceasta s-ar putea datora adsorbţiei moleculelor mari de dextran pe suprafaţa anodică, împiedicând astfel accesul ionilor de iodură la electrod.

S-a efectuat electroliza în regim galvanostatic, utilizând concentraţii diferite ale dextranului, rezultatele obţinute fiind trecute în tabelul 1. Densitatea de curent a fost corelată cu concentraţia dextranului şi a iodurii de potasiu conform graficului din figura 1. Electrolitul a conţinut clorură de sodiu 0,1 M şi carbonat de sodiu (*p*H=13). Rezultatele prezentate se referă la utilizarea unei cantităţi de electricitate egală cu cea teoretic necesară pentru eliminarea completă a caracterului reducător iniţial (Q_T).

În cele ce urmează, rezultatele prezentate se vor referi la Q_T, utilizarea unor alte cantităţi de electricitate fiind menţionată la locul potrivit.

Din rezultatele experimentale rezultă că creşterea concentraţiei dextranului favorizează reacţia de oxidare urmărită. Totodată, consumul de iodură de potasiu devine mai mic şi scade volumul de electrolit vehiculat, pentru o anumită cantitate de dextran, dar scade şi densitatea de curent limită.

Concentraţia iodurii de potasiu, specia electrochimic activă, reprezintă un parametru de primă importanţă pentru procesul studiat. Creşterea concentraţiei iodurii permite utilizarea unor densităţi de

Tabelul 1

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI DEXTRANULUI ASUPRA PROCESULUI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A ACESTUIA

Nr. crt.	Concentraţie dextran, g/l	Concentraţie KI, M	Densitate curent, A/m^2	Tensiunea între electrozi, V	Glucoză reziduală, %
1	50	0,1	270	3,2	3,5
2	100	0,1	220	3	3,1
3	150	0,1	185	2,9	3,0
4	200	0,1	160	2,7	2,8
5	250	0,1	130	2,6	2,7
6	300	0,1	110	2,5	2,8
7	100	0,05	110	2,7	3,2
8	200	0,05	80	2,6	2,7
9	300	0,05	55	2,3	2,8

Tabelul 2

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI IODURII DE POTASIU ASUPRA PROCESULUI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A DEXTRANULUI. PARAMETRI CORELAŢI

Nr. crt.	Concentraţia KI, M	Densitatea de curent, A/m^2	Tensiunea între electrozi, V	Glucoză reziduală, %
1	0,025	50	2,3	2,6
2	0,05	110	2,6	2,6
3	0,075	170	2,8	2,5
4	0,100	220	3,1	2,5
5	0,150	280	3,2	2,6
6	0,200	340	3,4	2,6
7	0,250	400	3,5	2,7

Tabelul 3

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI IODURII DE POTASIU ASUPRA PROCESULUI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A DEXTRANULUI. PARAMETRI NECORELAŢI

Nr. crt.	Concentraţia KI, M	Tensiunea între electrozi, V	Glucoză reziduală, %
1	0,025	4,2	5,6
2	0,050	3,7	4,9
3	0,100	3,3	2,9
4	0,150	3,1	2,8
5	0,200	3,0	2,9
6	0,250	2,9	2,8

curent mari (fig.1), dar, totodată, creşte consumul de reactant, scăzând economicitatea procesului. Din cele prezentate până acum, rezultă că trebuie corelată concentraţia iodurii cu cea a dextranului şi cu densitatea de curent. Procedând astfel, s-au obţinut rezultatele prezentate în tabelul 2, în cazul utilizării unei soluţii de dextran de 100 g/l, carbonat de sodiu 0,1 M şi clorură de sodiu 0,1 M. În aceste determinări s-a obţinut aproximativ acelaşi rezultat final aşa cum era de aşteptat. Aceasta permite luarea în considerare a altor criterii, de ordin practic, în alegerea concentraţiei optime de iodură.

În cazul în care nu se corelează concentraţia iodurii cu ceilalţi parametri menţionaţi anterior, se obţin rezultate diferite, după cum se poate observa în tabelul 3. În acest caz s-a utilizat o soluţie cu 100 g/l dextran, carbonat de sodiu 0,05 M, clorură de sodiu 0,1 M, iar densitatea de curent a fost de 220 A/m^2. Parametrii corelaţi corespund concentraţiei de 0,1 M de iodură de potasiu.

Din cele prezentate rezultă că la alegerea concentraţiei iodurii de potasiu trebuie să se ţină seama de densitatea de curent şi de concentraţia dextranului. Concentraţii mai mari de iodură nu duc la rezultate mai bune, dar concentraţii mai mici decât cele corelate au repercursiuni negative asupra rezultatului final al electrolizei, probabil datorită reacţiilor secundare, ce apar prin modificarea potenţialului anodic.

În ceea ce priveşte densitatea de curent, din cele prezentate până acum, rezultă că aceasta trebuie aleasă în funcţie de concentraţia iodurii şi a dextranului (tabelul 1 şi 2), În caz contrar, dacă se utilizează densităţi de curent mai mari decât cele corelate cu concentraţiile de iodură şi dextran, se petrece acelaşi fenomen menţionat anterior, în cazul utilizării unor concentraţii prea mici de iodură de potasiu. La densităţi de curent prea mari, se depăşeşte valoarea densităţii de curent limită corespunzătoare celei ce rezultă din figura 1, creşte potenţialul anodic până la valori la care se produce descărcarea oxigenului sau alte reacţii secundare, scăzând eficienţa procesului.

În tabelul 4 sunt prezentate rezultatele electrolizei unei soluţii cu 100 g/l dextran, iodură de potasiu 0,1 M, carbonat de sodiu 0,05 M şi clorură de sodiu 0,1 M, la diferite densităţi de curent (densitatea de curent

corelată cu ceilalţi parametri este de 220 A/m^2). Rezultatele experimentale din tabelul 4 confirmă cele afirmate anterior, în sensul că, creşterea densităţii de curent peste valoarea limită duce la efecte nefavorabile asupra diminuării capacităţii reducătoare a dextranului, în timp ce densităţi de curent mai mici nu influenţează semnificativ procesul.

Deoarece reacţia studiată este o reacţie electrochimică mediată, un parametru de care trebuie să se ţină seama îl constituie densitatea volumică de curent. Acest parametru este direct legat de viteza reacţiei din masa de electrolit, deoarece specia electrochimic activă(ionul de iodură) este generată în urma reacţiei dintre iod şi dextran. Pentru determinarea influenţei acestui parametru s-a supus electrolizei o soluţie conţinând dextran 200 g/l, iodură de potasiu 0,05 M, carbonat de sodiu 0,1 M, clorură de sodiu 0,1 M. Densitatea anodică de curent a fost de 80 A/m^2, iar tensiunea între electrozi s-a situat în jurul valorii de 3 V. Evoluţia capacităţii reducătoare a dextranului s-a urmărit la diferite cantităţi de electricitate utilizate şi exprimate în tabelul 5, ca multipli ai cantităţii de electricitate necesare teoretic, Q_T.

Densitatea de curent volumică optimă apare ca o corelare între viteza de generare a iodului (densitatea de curent anodică) şi viteza de reacţie a acestuia cu dextranul, în volumul de soluţie.

Carbonatul de sodiu utilizat în proces are rolul de a asigura bazicitatea mediului. Cantitatea de carbonat utilizată trebuie să fie cel puţin cât cea stoichiometric corespunzătoare acidului carboxidextranic ce se formează, după cum se poate observa în tabelul 6. Concentraţia carbonatului, ce corespunde stoichiometriei reacţiei acestuia cu acidul carboxidextranic, ce rezultă teoretic din dextranul utilizat, este de 0,05 M pentru 100 g/l dextran şi 0,1 M pentru 200 g/l dextran.

Din determinările experimentale efectuate, rezultă că temperatrura optimă pentru desfăşurarea procesului studiat este de 20-25^{0}C. La temperaturi mai mici de 20^{0}C, reacţia iodului cu dextranul decurge suficient de încet pentru ca iodul să se acumuleze în soluţie.

Temperaturi mai mari de 25^{0}C nu favorizează procesul de bază, dar probabil favorizează o serie de reacţii secundare în urma cărora se generează noi grupări carbonilice, cum ar fi de exemplu oxidarea distructivă a inelului glucozidic. Cele afirmate sunt sugerate de rezultatele din tabelul 7 rezultate obţinute

Tabelul 4

INFLUENŢA DENSITĂŢII ANODICE DE CURENT ÎN CAZUL NECORELĂRII CU CONCENTRAŢIILE REACTANŢILOR

Nr. crt.	Densitatea de curent, A/m^2	Tensiunea între electrozi, V	Glucoză reziduală, %
1	50	2,1	3,0
2	110	2,6	2,8
3	170	2,9	2,8
4	220	3,3	2,9
5	280	3,4	3,1
6	340	3,8	3,5
7	400	4,4	3,8

Tabelul 5

INFLUENŢA DENSITĂŢII VOLUMICE DE CURENT ASUPRA OXIDĂRII ELECTROCHIMICE A DEXTRANULUI

Nr. crt.	Densitatea volumică de curent, A/l	Glucoză reziduală, %				
		Q_T	$1,2 \cdot Q_T$	$1,3 \cdot Q_T$	$1,5 \cdot Q_T$	$1,7 \cdot Q_T$
1	0,4	2,3	1,6	1,2	2,0	2,0
2	1,1	2,5	1,9	1,4	1,2	0,8
3	2,4	2,9	2,0	1,6	1,5	1,4
4	7,2	3,7	2,9	2,4	2,0	1,8

Tabelul 6

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI CARBONATULUI DE SODIU ASUPRA PROCESULUI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A DEXTRANULUI

Nr. crt.	Concentraţia Na_2CO_3, M	Concentraţie dextran, g/l	Concentraţie KI, M	Densitatea de curent, A/m^2	Tensiunea între electrozi, V	Glucoză reziduală, %
1	0,025	100	0,05	110	2,7	2,7
2	0,050	100	0,05	110	2,6	2,5
3	0,100	100	0,05	110	2,5	2,5
4	0,150	100	0,05	110	2,4	2,5
5	0,070	200	0,10	150	3,3	2,9
6	0,100	200	0,10	150	3,3	2,4
7	0,140	200	0,10	150	3,2	2,3

Tabelul 7

INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA OXIDĂRII ELECTROCHIMICE A DEXTRANULUI

Nr. crt.	Temperatura, ^0C	Tensiunea între electrozi, V	Glucoză reziduală, %
1	15	3,6	3,7
2	20	3,1	3,0
3	25	2,8	2,9
4	30	2,6	3,0
5	35	2,5	3,2
6	40	2,4	3,3

Tabelul 8

INFLUENŢA NATURII DEXTRANULUI ASUPRA PROCESULUI DE ELECTROOXIDARE

Nr. crt.	Lot de dextran	% Gl. iniţial	Glucoză reziduală, %					
			Q_T	$1,15 \cdot Q_T$	$1,3 \cdot Q_T$	$1,5 \cdot Q_T$	$1,7 \cdot Q_T$	$2 \cdot Q_T$
1	A	8,4	4,2	3,3	2,8	1,8	1,8	1,7
2	B	8,4	2,8	2,0	1,7	1,6	1,6	1,6
3	C	7,4	1,9	1,8	1,8	1,6	1,6	1,4
4	D	8	2,8	1,9	1,9	1,8	1,9	1,9

în urma electrolizei la diferite temperaturi a unei soluţii conţinând 200 g/l dextran, iodură de potasiu 0,1 M, carbonat de sodiu 0,1 M clorură de sodiu 0,1 M şi la densitatea anodică de curent de 160 A/m^2.

În determinările experimentale efectuate pentru obţinerea rezultatelor prezentate până acum, s-a utilizat un amestec de dextran din mai multe loturi de producţie. S-a procedat astfel, deoarece s-a observat că dextranul din diferite loturi nu prezintă acelaşi comportament în cazul electrooxidării. Diferenţa în reactivitate se datorează probabil unor diferenţe structurale la nivel molecular a dextranului din loturi diferite. În procesul de fabricare a acestuia pot să apară ramificaţii ale structurii moleculare liniare şi să se modifice ponderea unor fracţiuni cu o anumită masă moleculară. În tabelul 8 sunt prezentate rezultatele obţinute în cazul electrolizei unei soluţii cu 200 g/l dextran din loturi diferite de producţie (notate arbitrar în tabel), iodură de potasiu 0,05 M, carbonat de sodiu 0,1 M, clorură de sodiu 0,1 M. Densitatea de curent a fost de 80 A/m^2, iar tensiunea între electrozi de 3,6-3,8 V. S-au utilizat cantităţi de electricitate egale şi mai mari decât Q_T, fiind trecute în tabel ca multipli ai acesteia.

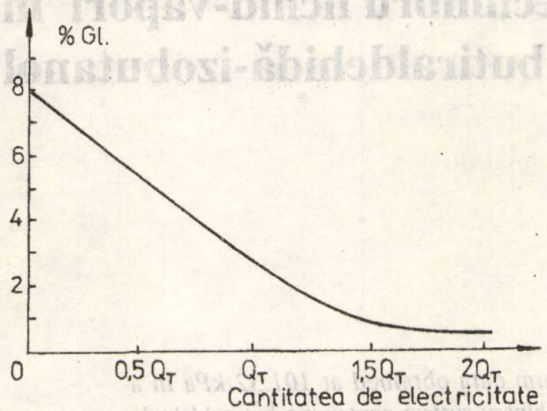


Fig.2. Evoluţia caracterului reducător al dextranului în timpul electrolizei

Prin utilizarea unui amestec de dextran din loturi diferite, în determinările experimentale prezentate anterior, s-au determinat valorile cele mai convenabile pentru variabilele procesului. Acestea sunt situate în jurul valorilor următoare :

- concentraţia dextranului = 200 g/l ;
- concentraţia iodurii de potasiu = 0,05 M ;
- concentraţia carbonatului de sodiu = 0,15 M ;
- concentraţia clorurii de sodiu = 0,1 M ;
- densitatea anodică de curent = 80 A/m^2;
- densitatea volumică de curent = 1 A/l ;
- cantitatea de electricitate = 1,3 - 1,5 · Q_T;
- temperatura = 20-25^{0}C.

În aceste condiţii, cu parametri corelaţi, capacitatea reducătoare a dextranului scade în timpul electrolizei după o curbă prezentată în figura 2. Panta acestei curbe indică o scădere a vitezei de reacţie după utilizarea cantităţii de electricitate teoretic necesară, scădere care se accentuează în special după 1,5 Q_T, astfel că este indicat să se oprească electroliza după utilizarea unei cantităţi de electricitate cuprinsă între Q_T şi 1,5 Q_T.

Concluzii

Datorită destinaţiei medicale a dextranului oxidat, o condiţie iniţială obligatorie o constituie realizarea unui proces de oxidare, care să nu utilizeze agenţi de oxidare toxici greu de eliminat din produsul final. De asemenea, materialul electrodic trebuie astfel ales încât să nu genereze compuşi toxici, iar procesul în ansamblu să fie economic.

Procedeul de oxidare electrochimică a dextranului, prezentat până acum, se caracterizează prin utilizarea agentului de oxidare în cantităţi mai mici decât cele stoichiometric necesare, agent care este generat anodic direct în mediul de reacţie şi regenerat continuu pe măsură ce procesul avansează. Consumul de substanţă este mic şi poate fi diminuat în continuare prin recuperarea mediatorului de reacţie. Condiţiile de operare sunt blânde, iar produsul de reacţie se izolează şi se purifică uşor din soluţia electrolizată, prin metodele cunoscute. Celula de electroliză prezintă o construcţie simplă, din materiale obişnuite. Procedeul în ansamblu nu ridică probleme de poluare sau de impurificare a produsului de reacţie cu compuşi nocivi.

Bibliografie

1. TRYON, P.F. şi BLOOM, W.L., Proc.Soc. Biol. Med., **84**, 1953, p.462; Chem.Zentr., 1955, 2467, p.59
2. ZIEF, M. şi SEVENS, J.R., Brevet S.U.A., nr.2807610, , 1957; C.A., **52**, 1958, 4116 c
3. AUGUSTINSSON, B., Carbohydr.Res., **126**, 1984, p.162; C.A., **100**, 1984, 210305 n.
4. SOLONIEWICZ, R., JANKIEWICZ-NIEWIADOMA, B. şi PIETKA, A., Brevet R.P.Polonă, nr.115585, 1984
5. RĂDOI, I., FĂGĂDAR-COSMA, G.R., ŢĂRANU, I., VASZILCSIN, N. şi CRĂCIUN, V., Brevet RO nr.97958, 1989

Intrat în redacţie : 17 I 1991

RODICA VÂLCU
LUMINIŢA SIMOIU

Date de echilibru lichid-vapori în sistemul butiraldehidă-izobutanol

C.Z.: 541.121

Experimental liquid-vapor equilibrium data obtained at 101.32 kPa in a recirculation still are presented for the binary system containing butyraldehyde and isobutyl-alcohol.
The thermodynamic consistency of the experimental data was carried out by a method that uses the coexistence equation of the phases by a method that uses the coexistence equation of the phases under equilibrium state. The equation has a correction term for non-ideality of the vapor phase. The consistent data were reduced to the binary parameters in the equation given by Wilson, Renon and Prausnitz respectively by Gothard, using the version of the procedure given by Panaitescu, including relevant statistical analysis and computation of the parameters of the confidence ellipses.

Fundamentarea procesului de recuperare a butiraldehidei din amestecul complex, rezultat de la fabricarea butanolului, a necesitat studierea unor sisteme binare de date de echilibru lichid-vapori formate de butiraldehidă cu ceilalţi componenţi.

În lucrare sunt prezentate datele de echilibru, obţinute în condiţii izobare la presiune atmosferică, pentru sistemul binar butiraldehidă-izobutanol.

Partea experimentală

Datele experimentale de echilibru lichid-vapori au fost obţinute într-un aparat de echilibru, care permite recircularea ambelor faze, prezentat în literatură [1]. Pentru menţinerea presiunii constante, aparatul comunică cu un monostat. Variaţia presiunii în monostat a fost mai mică decât 45 kPa în comparaţie cu presiunea atmosferică. Temperatura de echilibru a fost măsurată cu un termometru cu mercur calibrat faţă de punctele normale de fierbere, dispersia măsurătorilor fiind de $10^{-2}K^2$. Probele din faza lichidă şi faza de vapori au fost analizate utilizând un gaz cromatograf Carlo-Erba cu detector termic de conductivitate, viteza gazului purtător (azot) fiind de 50 $mL.min^{-1}$. Temperatura injectorului a fost de 180^0C, iar cea a detectorului a fost de 150^0C.

Calibrarea s-a realizat prin utilizarea metodei standardului intern, iar eroarea maximă de analiză a compoziţiilor fazelor a fost de 0,0005 în fracţii molare.

Pentru măsurătorile de date de echilibru s-au utilizat substanţe cu o puritate de 99,9%, obţinute prin rectificări repetate.

Constantele utilizate pentru componenţii puri sunt prezentate în tabelul 1.

Prof.dr. docent ing. RODICA VÂLCU, Universitatea - Bucureşti. Facultatea de Chimie
Ing. LUMINIŢA SIMOIU, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe

Tabelul 1

CONSTANTELE COMPONENŢILOR PURI UTILIZATE ÎN CALCUL

Component / Constante		Butiraldehidă	Izobutanol
Parametri critici			
- temperatura, K		524	547,7
- presiunea, MPa		4,053	4,296
-volumul, mL.mol^{-1}		278	273
Factorul acentric		0,352	0,588
Constantele din ecuaţia Antoine pentru presiunea de vapori	A	7,0142	7,3285
	B	1233,00	1248,25
	C	223	172,85
Volumul de referinţă mL.mol^{-1}		229,4	198,99

Rezultatele experimentale şi evaluarea lor primară

Datele experimentale obţinute pentru sistemul studiat sunt prezentate în tabelul 2, împreună cu coeficienţii de activitate calculaţi conform ecuaţiei :

$$\gamma_i = \frac{Py_i}{P^S_i x_i} \exp \frac{(B_{ii} - v_i)(P - P^S_i) + Py_j^2 (2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj})}{RT} \quad ; (i = 1,2) \qquad (1)$$

Coeficienţii viriali din ecuaţia (1) au fost estimaţi folosind metoda propusă de Hayden şi O'Connell [2], iar valorile obţinute au fost reduse la constantele *a* şi *b* din corelaţia dată de Tsonopoulos [3].

Pentru regulile de amestecare, date de Prausnitz şi colaboratorii [4] s-a considerat $k_{ij} = 0,03$. Volumul molar în faza lichidă a fost exprimat folosind ecuaţia Rackett [5].

Conform evaluării primare a datelor, s-a constatat că acestea prezintă abateri pozitive faţă de comportarea ideală şi nu formează azeotrop.

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI PENTRU SISTEMUL BUTIRALDEHIDĂ-IZOBUTANOL ŞI REZULTATELE EVALUĂRII LOR PRIMARE

Date experimentale			Coeficienţii de activitate	
x fracţii molare	y	T, K	γ_1	γ_2
0,025	0,057	378,75	1,02099	1,01757
0,0695	0,1639	377,55	1,05941	1,01440
0,1329	0,2930	374,75	1,06638	1,01896
0,1999	0,4126	372,05	1,06419	1,01584
0,2779	0,5393	368,65	1,09294	1,00592
0,3772	0,662	364,65	1,09988	1,00246
0,4872	0,7551	360,85	1,07845	1,03064
0,5595	0,8157	357,95	1,10116	1,01931
0,6451	0,8722	354,75	1,10128	1,01593
0,8222	0,9492	349,65	1,11313	1,00211
0,9395	0,9820	348,75	1,04043	1,01709

Tabelul 3

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE

Modelul	Parametrii		ρ	Semiaxe 10^3	
Wilson	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$, J/mol	-2626,26	1,91	2,325	0,1159
	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$, J/mol	5000,43			
N.R.T.L.	$g_{12}-g_{11}$, J/mol	4560,29	1,98	2,154	0,1144
	$g_{21}-g_{22}$, J/mol	-2576,38			
Gothard	n_1	2,57	1,49	0,101	0,0023
	n_2	0,543			

Analiza consistenţei termodinamice a datelor experimentale

Consistenţa termodinamică a datelor experimentale pentru sistemul studiat a fost analizată pe baza unei metode [6,7], care foloseşte ecuaţia de coexistenţă a fazelor cu factor de corecţie pentru neidealitatea fazei de vapori în forma:

$$\frac{dy_1}{dT} = \frac{-2{,}303\left[\frac{B_1x_1}{(C_1+t)^2}+\frac{B_2x_2}{(C_2+t)^2}\right]\frac{y_1y_2}{(y_1-x_1)} - y_1y_2P(y_2-y_1)\left(\frac{d\Delta_{12}}{dT}-\frac{\Delta 12}{T}\right)}{1-2y_1y_2\Delta_{12}P/RT} \quad (2)$$

Pentru punerea în evidenţă a erorilor sistematice, a fost utilizat testul Student, pentru care s-a obţinut valoarea $t = 1.7648$, care este mai mică decât valoarea critică $t_{crit} = 2.201$. Fiind îndeplinită condiţia $t < t_{crit}$, datele nu sunt afectate de erori sistematice, cauzate de nerealizarea stării de echilibru, deci sunt consistente termodinamic.

Corelarea datelor de echilibru şi analiza statistică a datelor

Datele experimentale au fost reduse la parametri binari din ecuaţiile Wilson [8], N.R.T.L. [9], şi Gothard. În acest scop a fost utilizată procedura verosimilităţii maxime în versiunea dată de Panaitescu [11], care permite pe lângă o selectare statistică a datelor experimentale şi o ierarhizare a modelelor, prin utilizarea criteriului ρ.

În tabelul 3 sunt prezentate valorile parametrilor pentru cele trei modele utilizate, semiaxele elipselor de încredere de 95% şi valorile criteriului ρ pentru nivelul de semnificaţie de 0,05. În toate cele trei cazuri s-au obţinut valori ale criteriului ρ inferioare valorii maxime admise de 2,45, iar pentru modelul Gothard [10] s-a obţinut cea mai mică valoare, ceea ce denotă superioritatea modelului în corelarea datelor experimentale în cazul acestui sistem.

Concluzii

Au fost prezentate datele de echilibru lichid-vapori pentru sistemul butiraldehidă-izobutanol, obţinute la presiune atmosferică.

Datele experimentale au fost analizate din punct de vedere al consistenţei termodinamice utilizând o metodă bazată pe integrarea ecuaţiei de coexistenţă a fazelor cu factor de corecţie pentru neidealitatea fazei de vapori.

Datele consistente termodinamic au fost reduse la parametri binari din ecuaţiile Wilson, Renon şi Prausnitz şi respectiv Gothard, utilizând metoda verosimilităţii maxime în versiunea dată de Panaitescu.

Pentru criteriul statistic ρ utilizat pentru selectarea datelor s-au obţinut în toate cele trei cazuri valori mai mici decât valoarea 2,45.

Bibliografie

1. GOTHARD, F.A., IACOB, C. şi BRASSAT, G., Rev.Chim.(Bucureşti), **20**, 1969, p.307
2. HAYDEN, Y.G. şi O'CONNELL, J.P., Ind.Eng.Chem., **14**, 1975, p.209
3. TSONOPOLOUS, C.A., I.Ch.E.J., **20**, nr.2, 1974, p.253
4. PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodinamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs. N.J., 1969
5. RACKETT, H.G., J.Chem.Eng.Data, **15**, 1970, p.514
6. SIMOIU, L., SĂVESCU, V. şi CIOROIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 5, 1989, p.392
7. SIMOIU, L., Isobaric test for thermodinamic consistency, 5-th CODATA Symposium, Liblice, 1991
8. WILSON, G.M., J.Am.Chem.Soc., **86**, 1964, p.127
9. RENON, H. , RAUSNITZ J.M., A.I.Ch.E.J., **20**, nr.2, 1974, p.253
10. GOTHARD, F.A., Ing.Eng.Chem.Fundamentals, **24**, nr.3, 1985, p.300
11. PANAITESCU, G., International Chem.Eng., **25**, 1985, p.688

Intrat în redacţie : 15 VII 1992

recenzii

Editura Tehnică a oferit cititorilor, în cursul anului 1992, lucrarea **"Automatizarea Proceselor Chimice"**, autori prof. dr.ing. V.Marinoiu şi conf. dr. ing. N. Paraschiv de la Universitatea Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze.

Lucrarea reflectă rodul activităţii autorilor de-a lungul a peste 30 ani în domeniul automatizării proceselor în general şi al automatizării proceselor chimice şi petrochimice în special.

Titulari de cursuri universitare în domeniu, implicaţi direct în dezvoltarea şi implementarea industrială de sisteme automate evoluate, bazate pe tehnica de calcul, autorii au contribuit efectiv la evoluţia domeniului privind automatizarea proceselor chimice ca parte integrantă a ingineriei chimice, iar realizările practice deosebite ale autorilor în cadrul celor două platforme industriale petrochimice (Ploieşti şi Brazi), confirmă pe deplin acest lucru.

Se prezintă în continuare unele aspecte definitorii ale acestei lucrări.

1. În primul rând lucrarea evidenţiază, la locul cuvenit, importanţa elaborării structurii automatelor evoluate în raport cu sistemele automate relativ simple, caracteristice industriei chimice până în urmă cu 15-20 ani. O instalaţie chimică dotată cu echipamente distribuite de conducere automată, bazate pe tehnica microprocesoarelor, reprezintă un automat chimic evoluat, care produce bunuri materiale. Elaborarea structurii unui automat chimic evoluat reprezintă o activitate de inginerie chimică dintre cele mai importante, rezolvarea acesteia implicând tratarea procesului chimic din punctul de vedere al conducerii automate. În acest scop inginerul chimist trebuie să stabilească perturbaţiile, comenzile, variabilele dependente, să elaboreze modele matematice dinamice de conducere, să utilizeze aceste modele pentru alcătuirea buclelor de reglare automată, să formuleze cantitativ probleme de conducere optimală automată, să utilizeze tehnici de simulare, să cunoască funcţionalitatea dispozitivelor de automatizare.

2. În concordanţă cu opiniile autorizate în domeniu, conţinutul lucrării "Automatizarea Proceselor Chimice" subliniază faptul că elaborarea şi implementarea automatelor chimice evoluate necesită activitatea unei echipe de specialişti alcătuită din ingineri chimişti specializaţi în conducerea automată a proceselor, ingineri pentru echipamente de conducere (hardware) şi ingineri pentru sisteme de programe (software).

3. Cele 11 capitole, grupate în două volume, tratează principial următoarele trei părţi :

- principii şi elemente privind teoria sistemelor automate chimice ;
- funcţionalitatea dispozitivelor de automatizare ;
- automatizarea proceselor chimice.

Problemele specifice primei părţi sunt cuprinse în capitolele 1, 2 şi 4, unde sunt prezentate fundamentele automatizării proceselor chimice, dinamica acestora şi acele elemente de calcul, care prezintă o importanţă practică imediată.

Prezentarea funcţională a dispozitivelor de automatizare este efectuată în capitolul 3 şi parţial în capitolul 5. În cadrul capitolului 3 s-a acordat o atenţie aparte echipamentelor de conducere automată bazate pe tehnica numerică de calcul şi a programării acestora.

Capitolul 6 este destinat reglării automate a parametrilor proceselor ; următoarele patru capitole (7, 8, 9, 10) tratează automatizarea proceselor unitare privind transferul de căldură, transferul de masă şi reactoarele chimice, iar ultimul capitol, al unsprezecelea, este destinat unor probleme specifice automatizării instalaţiilor.

Aspectele teoretice fundamentale sunt însoţite de numeroase exemple practice, numerice.

4. Prin conţinutul său lucrarea reprezintă o apariţie editorială, care va fi apreciată de toţi cei cărora li se adresează : specialişti implicaţi în activităţi privind industria chimică, petrochimică şi de prelucrare a petrolului.

C. STRĂTULĂ

SONIA GUTT
GHEORGHE GUTT

Contribuţii asupra bilanţului de materiale şi energetic la ascuţirea electrochimică

C.Z.: 541.13

The present paper is a study on the mass and energetic balance sheet in electrochemical grinding of the P25 cemented carbide bits. Real balance sheet data are relevant for the proper control of the optimum proces. The higher the current density and the pressure on the anode are, the lower the total specific energetic consumption is.

Dintre aplicaţiile prelucrării electrochimice cu depasivare abrazivă (E.C.M.A.) cea mai mare extindere o cunoaşte procedeul de ascuţire electrochimică a sculelor dure şi extradure din materiale sinterizate. Scula, care se ascute, constituie anodul, catodul fiind un disc rotitor format dintr-o bază metalică, ce include particule abrazive, care îndepărtează stratul pasiv de la suprafaţa anodului (fig.1), (fig.2), realizând şi ascuţire mecanică [1-3]

Pentru ca procesul de ascuţire să se desfăşoare uniform, discul catod are o mişcare alternativă cu o frecvenţă cuprinsă între 0,2-2 oscilaţii /s. Electroliţii cei mai utilizaţi sunt din specia 1-1, de obicei soluţii apoase ale sărurilor KNO_3, KNO_2, $NaNO_3$+$NaNO_2$, ale căror concentraţii trebuie să fie cuprinse între 15-30%. Electrolitul este trimis sub presiune în zone de lucru şi folosit în regim de recirculare.

În comparaţie cu ascuţirea mecanică, acest procedeu este mai avantajos datorită productivităţii ridicate şi a durabilităţii mari între două ascuţiri succesive ale sculelor. Productivitatea ridicată se datorează dizolvării anodice a metalului dur şi prezenţei prelevării mecanice. Durabilitatea ridicată a sculelor ascuţite prin E.C.M.A. este efectul nivelului scăzut de tensiuni introduse de acest tip de prelucrare, precum şi lipsei microfisurilor de pe tăişul sculei [4].

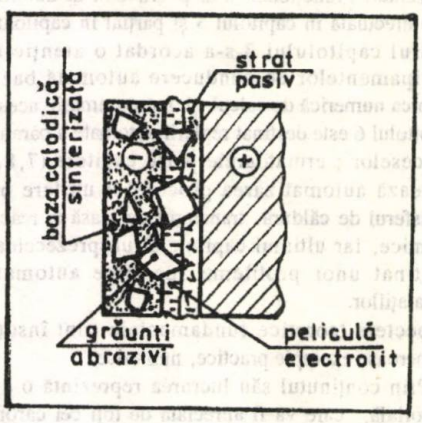


Fig.1. Îndepărtarea stratului pasiv la procesul E.C.M.A

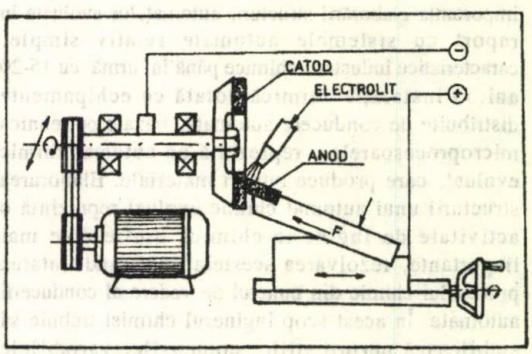


Fig.2. Principiul procesului de ascuţire electrochimică

Conf.dr.ing. SONIA GUTT şi conf.dr.ing. GHEORGHE GUTT, Universitatea din Suceava

În comparaţie cu un proces de dizolvare anodică obişnuită, la un proces de dizolvare electrochimic abraziv există deosebiri esenţiale, astfel :

- transportul de material se realizează în condiţii de convecţie forţată. Viteza periferică a discului catod poate ajunge până la 60 m/s;
- electrolitul, ce se găseşte între cei doi electrozi, reprezintă o fracţiune foarte mică din volumul total al electrolitului, care este pompat în zona de ascuţire. Viscozitatea ridicată a electrolitului, datorată participării masice importante a produselor de eroziune, influenţează din punct de vedere tribologic atât frecarea, cât şi transportul de material dintre şi între cei doi electrozi;
- densităţile de curent sunt ridicate, până la 60 A/cm^2;
- interstiţiul dintre anod şi catod este extrem de mic. Ca urmare căderile de tensiune între electrozi sunt de ordinul 10^4 -10^5 V/cm, ceea ce înseamnă accelerări mari pentru ioni. În acest domeniu legile clasice ale electrochimiei nu-şi mai găsesc aplicarea deplină, iar efectul Wien este preponderent. La valori prea mari ale tensiunii între cei doi electrozi se poate instala eroziunea electrică prin scânteie, făcându-se punte peste procesul de dizolvare electrochimică [5];
- din cauza distanţei mici între anod şi catod nu poate fi folosită metoda clasică pentru trasarea curbelor de polarizare.

Valoarea interstiţiului de lucru este direct dependentă de apăsarea pe scula de ascuţit. La valori mari ale apăsării interstiţiului tinde spre zero, iar (scula de ascuţit) anodul realizează contactul mecanic cu discul catod. Acest lucru prezintă importanţă maximă pentru bilanţul de materiale, deoarece în condiţiile unui interstiţiu de lucru foarte mic modificările de concentraţie, compoziţie, conductivitate, *p*H şi temperatură ale electrolitului sunt foarte mari [6-7]. Procesele chimice şi electrochimice din interstiţiul de lucru sunt complicate, astfel la ascuţirea plăcuţelor P25 cu compoziţia Co-8,65%, WC-71%, TiC-8%, TaC-12%, în interstiţiul de lucru au loc următoarele reacţii chimice şi electrochimice.

La anod au loc reacţiile :

$$Me - ne^- \text{ - - - -> } Me^{n+}$$

$$Me^{n+} + nHO^- \text{ - - - -> } Me(OH)_n$$

$$2Ho^- - 2e^- \text{ - - - -> } H_2O + O$$

$$O + O \text{ - - - -> } O_2$$

În cazul carburilor metalice, baza metalică cobalt trece în soluţie formând hidroxidul corespunzător.

$$Co + 2HO^- - 2e^- \text{ - - - -> } Co(OH)_2$$

Tot la anod carburile metalice pot da următoarele reacţii :

$$WC + 4H_2O - 8e^- \text{ - - - -> } WO_3 + CO + 4H_2$$

$$TiC + 3H_2O - 6e^- \text{ - - - - -> } TiO_2 + CO + 3H_2$$

$$TaC + 3\,H_2O - 6\,e^- \text{ - - - -> } TaO_2 + CO + 3H_2$$

În reacţiile de oxidare a carburilor intră şi oxizii de azot, proveniţi din descompunerea ionilor nitrat şi nitrit din compoziţia electrolitului.

$$2NaNO_2 \text{ - - -> } 2Na^+ + 2NO_2^-$$

$$2NO_2 - 2e^- \text{ ----> } 2NO_2 \text{ - - - -> } N_2O_4$$

$$2NaNO_3 \text{ - - - -> } 2Na^+ + 2NO_3^-$$

$$2NO_3 + 6H^+ + 4e^- \text{ - - - -> } 2HNO_2 + 2H_2O$$

$$2\,HNO_2 \text{ - - - -> } 2NO_2^- + 2\,H^+$$

$$2NO_2^- - 2e^- \text{ - - - -> } 2NO_2 \text{ - - - -> } N_2O_4$$

$$2WC + 5N_2O_4 = 2WO_3 + 10NO + 2CO_2$$

$$TiC + 2N_2O_4 = TiO_2 + 4NO + CO_2$$

$$TaC + 2N_2O_4 = TaO_2 + 4NO + CO_2$$

Oxizii metalici formaţi reacţionează cu baza corespunzătoare sărurilor din electrolit (NaOH) :

$$2NaOH + WO_3 \text{ - - -> } Na_2WO_4 + H_2O$$

Oxizii de titan şi tantal formează hidroxizii coloidali $Ti(OH)_4$ şi respectiv $Ta(OH)_4$.

La catod are loc reacţia:

$$2H_2O + 2e - - - - > 2HO^- + H_2$$

Elaborarea bilanţului teoretic este dificilă atât din cauza complexităţii reacţiilor, cât şi a cineticii de dizolvare. Prezenţa compuşilor chimici de natura carburilor de wolfram, titan şi tantal fixaţi într-un metal pur (cobalt) determină dificultăţi în stabilirea densităţilor parţiale de curent [8]. Peste aceste aspecte legate de dizolvarea electrochimică se suprapun cele legate de eroziunea electrică. Ponderea ultimelor două tipuri de eroziune poate depăşi în anumite condiţii de lucru pe cea electrochimică. Privită din acest punct de vedere problema bilanţului de materiale la ascuţirea electrochimică se referă la bilanţul de materiale real, elaborarea bilanţului de materiale teoretic reprezentând o problemă complicată, ce presupune o optimizare în condiţii de restricţii date de limitele eroziunii mecanice şi electroerozive.

Bilanţul real de materiale permite evaluări destul de precise ale condiţiilor optime de lucru.

Datele experimentale de bilanţ real de materiale, pentru ascuţirile electrochimice ale plăcuţelor P25 sunt prezentate în tabelul 1, în funcţie de densitatea de curent şi de presiunea aplicată pe sculă.

Pentru completarea imaginii procesului de ascuţire electrochimică este necesară efectuarea bilanţului energetic total în vederea stabilirii consumurilor energetice specifice şi a evoluţiei acestora în funcţie de valorile principalilor parametri de lucru, densitatea de curent şi presiunea pe sculă (anod). La realizarea ascuţirii electrochimice a plăcuţelor dure din categoria P25 participă şase energii diferite şi anume:

W_1 - energia necesară pentru dizolvarea anodică [Wh];

W_2 - energia necesară pentru rotirea discului catod [Wh];

W_3 - energia necesară pentru deplasarea alternativă a discului catod [Wh];

W_4 - energia necesară pentru realizarea presiunii pe scula care se ascute [Wh];

W_5 - energia necesară pentru realizarea presiunii electrolitului de lucru [Wh];

W_6 - energia necesară pentru încălzirea electrolitului la 35^0C (volumul rezervorului 50 l) [Wh];

W_{tot} - energia totală obţinută prin însumarea energiilor W_1-W_6 pentru o anumită condiţie de presiune şi densitate de curent.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 2 se observă că ponderea în consumul energetic o au energiile consumate pentru rotirea discului catod şi pentru translaţia discului catod. Aceste energii sunt dictate însă de puterea instalată a utilajului fără a putea acţiona asupra lor. Energia consumată pentru dizolvarea anodică propriu-zisă, deşi are ponderea cea mai mică, prezintă importanţă pentru faptul că reflectă consumul energetic pentru acest proces. Dacă se raportează energiile consumate la cantitatea de material erodată complex în unitatea de timp se obţin energiile specifice. În figurile 3 şi 4 este prezentată energia specifică electrochimică în funcţie de densitatea de curent, la diverse presiuni, respectiv în funcţie de presiune la diverse densităţi de curent, iar în figura 5, energia specifică totală în funcţie de presiune la diferite densităţi de curent. Din analiza acestor dependenţe se observă că atât energia specifică electrochimică, cât şi energia specifică totală scad la creşterea presiunii pe sculă(anod), ceea ce reflectă de fapt creşterea ponderii ascuţirii mecanice, respectiv a celei electroerozive.

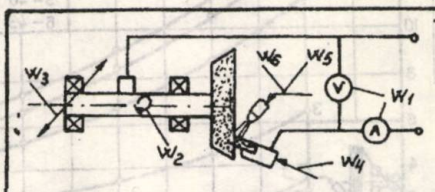
Tabelul 1

BILANŢUL DE MASĂ REAL PENTRU PROCESUL DE ASCUŢIRE ELECTROCHIMICĂ A PLĂCUŢELOR P25 (g/min)

Presiune pe sculă, daN/cm^2	Densitatea de curent, A/cm^2					
	5	10	20	30	40	45
4	0,12	0,34	0,42	0,52	0,52	0,58
8	0,24	0,45	0,55	0,67	0,67	0,73
12	0,36	0,57	0,66	0,78	0,78	0,85
16	0,48	0,71	0,88	0,95	0,95	1,00
20	0,62	0,90	1,00	1,10	1,10	1,09

Tabelul 2

CONSUMURILE ENERGETICE LA ASCUȚIREA ELECTROCHIMICĂ



MATERIAL PRELUCRAT – P 25
COMPOZIȚIE WC – 71%, TiC – 8%, TaC – 12%
Co – 9%
ELECTROLIT $NaNO_3$ – 15% + $NaNO_2$ – 15%
Temperatura – 35°C
Viteză calod 30 m/s

Presiune aplicată la anodului	5 A/cm²							10 A/cm²						
	Energie pt. dizolvare an.	Energie pt. rol. calod	Energie pt. transfer calod	Energie pt. presare scule	Energie pt. vehiculare electrolit	Energie pt. incalzire electrolit	Energie totala	Energie pt. dizolvare anodica	Energie pt. rol. catodului	Energie pt. transfer calod	Energie pt. presare scule	Energie pt. vehiculare electrolit	Energie pt. incalzire electrolit	Energie totala
P daN/cm²	W_1 [w/h]	W_2 [w/h]	W_3 [w/h]	W_4 [w/h]	W_5 [w/h]	W_6 [w/h]	W_{tot} [w/h]	W_1 [w/h]	W_2 [w/h]	W_3 [w/h]	W_4 [w/h]	W_5 [w/h]	W_6 [w/h]	W_{tot} [w/h]
4	24,00	370	340	30	150	310	1224	56,50	500	345	30	150	310	1391
8	21,25	420	357	32			1290	53,50	560	357	32			1462
12	20,50	500	380	34			1394	51,00	610	385	34			1540
16	18,50	580	383	36			1479	48,50	700	389	36			1633
20	16,25	650	390	38			1554	44,50	720	394	38			1656

P	20 A/cm²							30 A/cm²						
daN/cm²	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_{tot}	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_{tot}
4	162,0	420	343	30	150	310	1415	294,0	360	340	30	150	310	1484
8	153,0	460	360	32			1455	289,5	380	357	32			1518
12	151,1	470	372	34			1487	280,5	420	369	34			1583
16	145,0	570	387	36			1598	270,0	500	385	36			1651
20	122,0	700	396	38			1716	261,0	630	393	38			1782

P	40 A/cm²							45 A/cm²						
daN/cm²	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_{tot}	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_{tot}
4	414	400	346	30	150	310	1650	486,0	490	350	30	150	310	1816
8	410	430	356	32			1688	477,0	530	370	32			1869
12	392	500	371	34			1757	463,0	640	380	34			1977
16	380	600	383	36			1859	450,0	700	390	36			2042
20	366	700	389	38			1953	436,5	790	400	38			2124

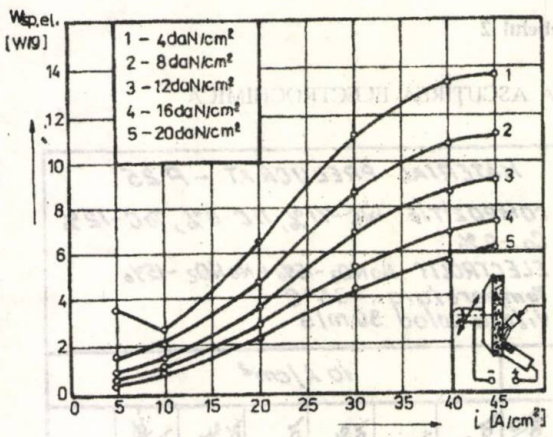


Fig.3. Energia specifică electrochimică în funcţie de densitatea de curent la diferite presiuni aplicate sculei

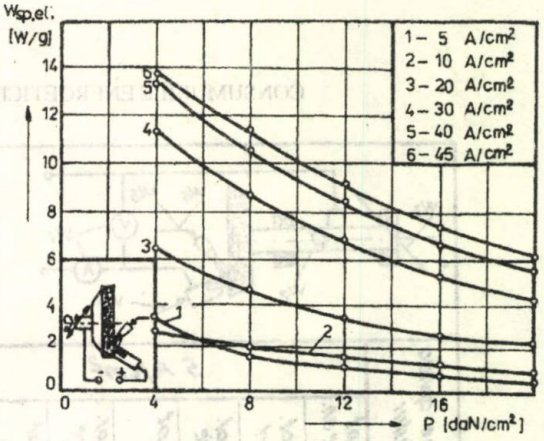


Fig.4.Energia specifică electrochimică în funcţie de presiunea aplicată sculei la diferite densităţi de curent

Reluând pe un grafic comun, (fig.6), dependenţele dintre productivitate şi consumul energetic specific total în funcţie de densitatea de curent pentru diverse presiuni aplicate şi ţinând cont de rugozitatea plăcuţelor ascuţite [1,2] ca o expresie a calităţii acuţirii şi a durabilităţii acesteia, se pot stabili regimurile optime de lucru.

Din analiza graficului s-ar părea că stabilirea optimului este o problemă dificilă întrucât nici una dintre cele 2 funcţii nu prezintă minim sau maxim. În realitate însă restricţia impusă de creşterea bruscă a rugozităţii la instalarea regimului electroeroziv reprezintă limite pentru densităţile de curent maxime admise. Aceste limite se situează la valori cuprinse între 20-30 A/cm^2. La densităţi de curent mai ridicate are loc din nou creşterea productivităţii ca urmare însă a creşterii ponderii regimului electroeroziv. Analizând valorile presiunii, care aşa cum s-a menţionat poate modifica regimul de ascuţire în funcţie de valoarea ei, se observă că limitele recomandate sunt cuprinse între 8-12 daN/cm^2. Pe graficul din figura 6, restricţiilor de densitate de curent şi presiune impuse le corespunde o productivitate optimă (zona haşurată 1) obţinută în condiţiile unui consum energetic minim (zona haşurată 2) şi a unei rugozităţi scăzute.

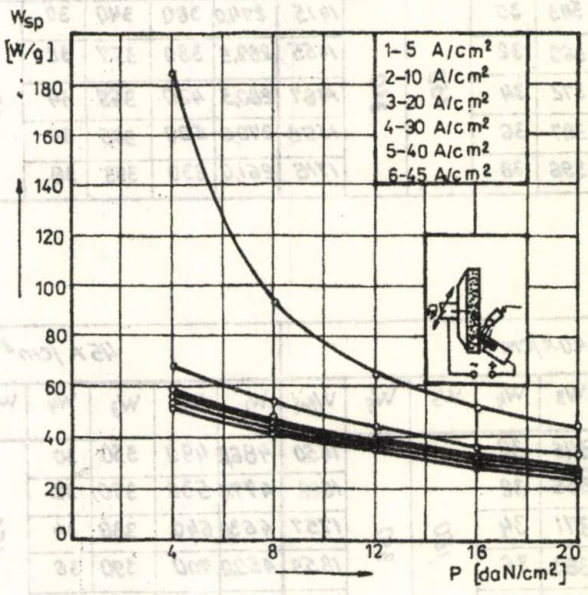


Fig.5. Energia specifică totală în funcţie de presiune la diferite densităţi de curent

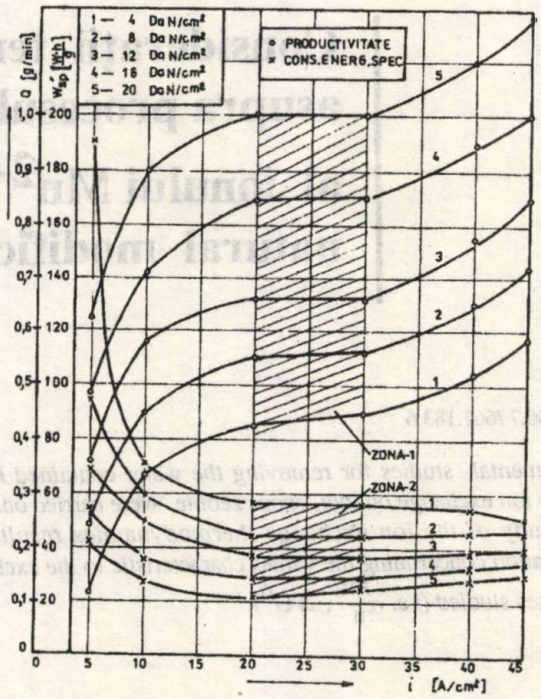


Fig.6. Productivitatea şi consumul energetic specific total în funcţie de densitatea de curent pentru diverse presiuni aplicate sculei

Concluzii

Datorită complexităţii fenomenelor electrochimice, chimice şi termice din interstiţiul de lucru stabilirea bilanţului teoretic de materiale devine o problemă dificilă. Datele reale de bilanţ sunt edificatoare asupra evoluţiei optime a procesului permiţând conducerea acestuia în sensul dorit. Din reacţii rezultă că în rezervorul de electrolit se acumulează sub formă de compuşi chimici metale scumpe cum sunt W, Ti şi Ta, care trebuie recuperate.

Consumul energetic specific total scade cu creşterea densităţii de curent şi cu creşterea presiunii pe sculă(anod). Regimul de lucru cu densităţi mici de curent şi presiuni mici duce la consumuri energetice mari. Acest aspect scoate în evidenţă importanţa mare pe care o are dizolvarea anodică la limita grăuntelui de carbură. Dacă această dizolvare are viteză mică sau lipseşte (nu se atinge tensiunea de descărcare) atunci şi eroziunea mecanică a carburilor nu este posibilă deoarece acestea sunt puternic legate de liant.

La o analiză completă a procesului de ascuţire electrochimică în condiţiile restricţiilor introduse de apariţia fenomenului de eroziune electrică, ce dă rugozităţi mari, precum şi în condiţiile unui consum energetic scăzut, se stabilesc densităţile de curent în limitele 30-40 A/cm^2 şi presiunile aplicate sculei ce se ascute în jurul a 8-12 daN/cm^2.

Bibliografie

1. MARINESCU, N.I., Utilizarea prelucrării electrochimice în industria constructoare de maşini, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1981
2. GAVRILAŞ, I. şi MARINESCU, N., Prelucrarea prin electroeroziune şi electrochimic-abrazivă, **II**, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980
3. NANU, A., Tehnologia materialelor, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983
4. GUTT, G. şi GUTT, S., Tehnomus Suceava, 1984, p.201
5. PETROV, M., Electrodnîie proces i tehnologia elecktrohimiceskoi razmerov obrabotki metalov, Ştiinţa Kişinev, 1980
6. SOLOMONŢEV, I.M., Osenovî teorii i praktiki elektrohimiceskoi obrabotki metalov i splavov, Maşinostroienie, Moscova, 1981, p.65
7. PAPILOV, I.A., Elektrofiziceskaia i electrohimiceskaia obrabotka materialov, Maşinostroienie, **28**, Moscova, 1982
8. GUTT, S., Teză de doctorat, Iaşi, 1988

Intrat de redacţie: 26 II 1991

RODICA PODE
GEORGETA BURTICĂ
AUREL IOVI

Consideraţii termodinamice asupra procesului de schimb al ionului Mn^{2+} pe zeolit natural modificat chimic

C.Z.: 536.7 /661.183.6

Experimental studies for removing the water-contained Mn^{2+} ion, by ion exchange on indigenous zeolite, were carried on. The study of the ion exchange thermodynamics resulted in information concernning the values characteristic to the exchange processes studied (i.e. α_n^{Mn}, ΔG^0).

Într-o serie de procese industriale se impun restricţii cu privire la conţinutul în fier şi mangan al apelor industriale utilizate. Conform STAS 1342-84, ce se referă la calitatea apei potabile, se admit cantităţi sub 0,1 mg/l pentru fiecare din cation.

Pentru eliminarea fierului şi manganului din ape, se utilizează frecvent schimbători de ioni naturali, de exemplu glauconitul, chabazitul, philipsitul [1].

În ultimii ani, în Japonia este utilizat cu succes tuful clinoptilolitic, pentru deferizarea şi demanganizarea apei.

Zăcămintele de clinoptilolit din zona Mirşid prezintă o compoziţie chimică apropiată cu zăcămintele japoneze şi bulgare, fapt ce ne-a determinat să ne îndreptăm atenţia asupra studiului de eliminare a manganului conţinut în apă pe zeolit indigen tratat chimic [2].

Partea experimentală

Zeolitul natural de Mirşid, de granulaţie $d < 63\mu$, a fost tratat chimic şi adus în forma Z - H şi Z - Na [3].

Studiul experimental a fost condus pentru determinarea izotermelor de schimb ionic, utilizând soluţii având concentraţia de 90 mg Mn^{2+}/l.

Probe de zeolit, cu masa cuprinsă între 0,2 şi 3,5 g au fost puse în contact timp de 5 zile, la temperatura de 20^0C, cu volume identice de soluţii, cu conţinut de mangan. Probele au fost agitate din timp în timp. După stabilirea echilibrului, probele au fost centrifugate şi analizate.

Determinarea concentraţiei manganului în soluţii s-a efectuat prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, utilizând un aparat AAS 1.

Rezultate şi discuţii

Cu ajutorul datelor experimentale obţinute, s-au trasat izotermele de schimb ionic, corespunzătoare reacţiilor :

$$2\,Na_z^+ + Mn_{sol}^{2+} \rightarrow 2\,Na_{sol}^+ + Mn_z^{2+} \quad (1)$$

$$2\,H_z^+ + Mn_{sol}^{2+} \rightarrow 2\,H_{sol}^+ + Mn_z^{2+} \quad (2)$$

Ing. RODICA PODE, dr.ing. GEORGETA BURTICĂ şi dr.ing. AUREL IOVI, Universitatea Tehnică-Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

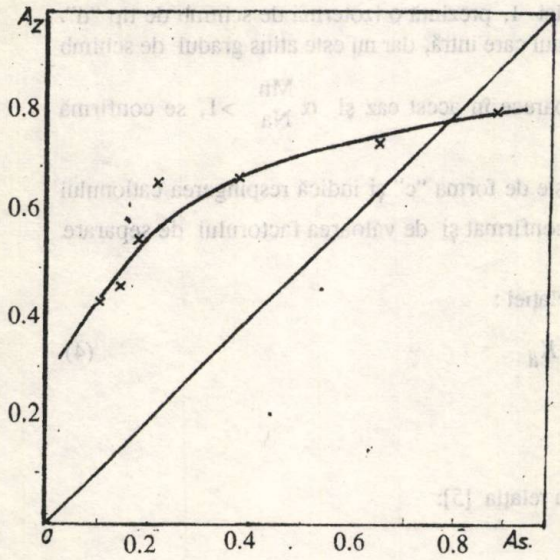


Fig.1. Izoterma de schimb ionic pe zeolitul Z - Na, la 20^0C $Na^+ \rightarrow 1/2\ Mn^{2+}$

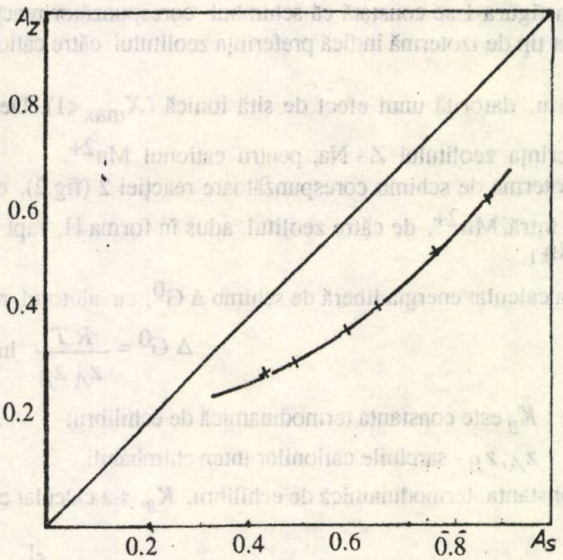


Fig.2. Izoterma de schimb ionic pe zeolitul Z - H, la 20^0C $H^+ \rightarrow 1/2Mn^{2+}$

Fracţiile echivalente ale cationului schimbat, Mn^{2+}, în soluţie(sol.) şi în zeolit(z) s-au calculat cu ajutorul relaţiilor [4] :

$$X_{Mn_Z} = \frac{\text{nr.echiv.}Mn^{2+}\text{ schimbaţi}}{\text{nr.total echiv. } [Mn^{2+} + Na^+(H^+)] \text{ în zeolit}} = A_Z \qquad (1)$$

$$X_{Mn_{sol}} = \frac{2\, m^{Mn}_{sol}}{2m^{Mn}_{sol} + m^{Na(H)}_{sol}} = A_S \qquad (2)$$

unde : m^{Mn}_{sol} şi $m^{Na(H)}_{sol}$ reprezintă molaritatea ionilor Mn^{2+} şi Na^+, respectiv H^+ în soluţie, la echilibru.

Izotermele de schimb ionic pentru cationul Mn^{2+} reţinut pe zeolitul în forma Na, respectiv H, sunt prezentate în figurile 1 - 2.

Afinitatea structurilor zeolitice Z - Na, respectiv Z - H pentru ionul studiat, s-a pus în evidenţă prin calculul factorului de separare α^A_B, cu relaţia [5] :

$$\alpha \frac{A}{B} = \frac{A_Z/As}{B_Z/Bs} \qquad (3)$$

în care :

A este ionul Mn^{2+}, fracţie echivalentă;

B - ionul Na^+, respectiv H^+, fracţie echivalentă;

z, s - indici ce se referă la zeolit şi soluţia de schimb.

Valorile factorului de separare pentru sistemele studiate sunt :

$$\alpha^{Mn}_{Na} = 2,90 \quad ; \quad \alpha^{Mn}_{H} = 0,55$$

Din figura 1 se constată că schimbul corespunzător reacţiei 1, prezintă o izotermă de schimb de tip "d". Acest tip de izotermă indică preferinţa zeolitului către cationul care intră, dar nu este atins gradul de schimb maxim, datorită unui efect de sită ionică ($X_{max}<1$). Deoarece în acest caz şi $\alpha_{Na}^{Mn}>1$, se confirmă preferinţa zeolitului Z - Na, pentru cationul Mn^{2+}.

Izoterma de schimb corespunzătoare reacţiei 2 (fig.2), este de forma "c" şi indică respingerea cationului care intră, Mn^{2+}, de către zeolitul adus în forma H, fapt confirmat şi de valoarea factorului de separare $\alpha_{H}^{Mn}<1$.

S-a calculat energia liberă de schimb ΔG^0, cu ajutorul relaţiei :

$$\Delta G^0 = \frac{R\,T}{z_A\,z_B}\ln K_a \qquad (4)$$

unde : K_a este constanta termodinamică de echilibru;

z_A, z_B - sarcinile cationilor interschimbabili.

Constanta termodinamică de echilibru, K_a, s-a calculat cu relaţia [5]:

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c \cdot d\,A_z \qquad (5)$$

unde : K_c este coeficientul de selectivitate corectat.

Valoarea integralei din relaţia (5) s-a determinat grafic din reprezentările în coordonate $\ln K_c$ - A_z, prezentate în figurile 3-4.

Pentru schimbul ionic corespunzător reacţiilor (1) şi (2) s-au calculat coeficienţii de activitate ai sărurilor în soluţie, la echilibru cu relaţia :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0{,}505\, z_+ z_- \sqrt{\mu} \qquad (6)$$

unde : μ este tăria ionică a sării respective;

z_+, z_- - sarcinile ionilor formaţi de sarea respectivă.

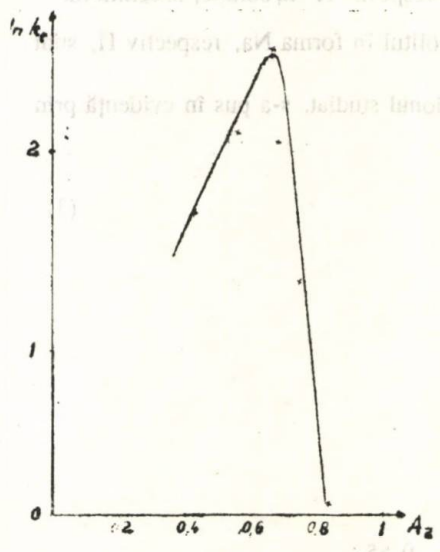


Fig.3. Dependenţa ln K_c - A_z, pentru schimbul $Na^+ \rightarrow \frac{1}{2} Mn^{2+}$

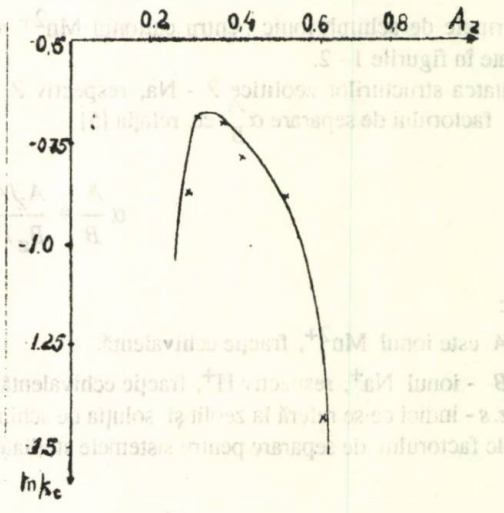


Fig.4. Dependenţa ln K_c - A_z, pentru schimbul $H^+ \rightarrow \frac{1}{2} Mn^{2+}$

Coeficientul de selectivitate corectat s-a calculat cu relaţia :

$$k_C = \frac{A_Z \cdot B_S^2}{B_Z^2 \cdot A_S} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^6 B_2 Y}{\gamma_{\pm AY}^4} \qquad (7)$$

unde $A\ Y$ şi $B_2 Y$ sunt respectiv $MnSO_4$ şi $NaSO_4$.

Valorile obţinute pentru energia liberă ΔG^0 sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE ENERGIEI LIBERE ΔG^0 PENTRU PROCESELE DE SCHIMB STUDIATE

Zeolit	ΔG^0, J/mol
Z - Na	- 134
Z - H	+ 1637,8

Valoarea negativă a energiei libere pentru procesul de schimb indicat de ecuaţia (1), arată că zeolitul în forma Z - Na prezintă afinitate pentru ionul Mn^{2+}, schimbul fiind spontan, în timp ce pentru situaţia indicată de ecuaţia(2), $\Delta G^0 > 0$, deci zeolitul în forma Z - H nu este selectiv pentru ionul Mn^{2+}.

Concluzii

Studiile efectuate au evidenţiat selectivitatea zeolitului natural activat chimic în forma Na, pentru ionul Mn^{2+} şi respingerea acestui ion în cazul zeolitului activat în forma H.

Studiul termodinamicii schimbului ionic aduce informaţii noi referitoare la valorilre mărimilor caracteristice procesului de schimb.

Bibliografie

1. AIELLO, R., COLELLA, C. şi NASTRO, A., Effl. Water Treat. J., **18**, 1978, p. 611
2. BĂRBAT, A., BENGEANU, M., ROMAN, I. şi FELVINCZI, S., Lucrările primului simpozion tehnico-ştiinţific "Zeoliţi în tehnologia modernă", Iaşi, octombrie 1983, p.345
3. BURTICĂ, G., PODE, R., PODE, V. şi CHIRIAC, A., Analele Universităţii Timişoara, Seria Chimie, 1, 1991
4. BÂLBĂ, N., BÂLBĂ, D., NAUM, N. şi COSTAŞ, D., Lucrările celui de al 2-lea Simpozion tehnico-ştiinţific "Zeoliţi în tehnologia modernă", Iaşi, 1987, p.268
5. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÂLBĂ, N., NAUM, N., VLĂDESCU, L., RUSSU, R. şi VASILE, A., Site moleculare zeolitice, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986, p. 332

Intrat în redacţie : 28 X 1991

IOAN GALASIU
RODICA GALASIU
IOSIF LINGVAY
NICOLAE POPA

Electroceramică pe bază de SnO_2

Variaţia proprietăţilor în funcţie de compoziţie

C.Z.: 541.13

Different doping materials have been used in order to prepare SnO_2 semiconductors ceramics. It has been established that mechanical and electrical properties of these ceramics depend on the doping materials used. These ceramics can be used for preparing inert anodes used in aqueous and molten salts electrolysis and also for obtaining resistors for electronic industry.

După cum se ştie din literatura de specialitate [1-29] în ultimii ani au apărut o serie de articole şi brevete, care prevăd utilizarea unor anozi inerţi ceramici ,semiconductori la electroliza unor soluţii apoase şi săruri topite. Utilizarea cea mai importantă, care se prevede a se da acestor anozi, este înlocuirea anozilor de cărbune la electroliza aluminiului, cu obţinerea de economii însemnate de energie electrică şi material cărbunos şi reducerea drastică a poluării mediului ambiant. Unii din anozii cei mai promiţători în acest sens sunt cei pe bază de SnO_2 dopat cu diverşi alţi oxizi. SnO_2 este unul dintre oxizii cu solubilitatea cea mai mică în criolit topit [12]. În plus este destul de uşor de preparat şi mai ieftin, în comparaţie cu alţi oxizi propuşi în literatură, pentru a fi utilizaţi la prepararea de anozi inerţi. Proprietăţile maselor ceramice obţinute depind însă mult de dopanţii folosiţi şi de modul de preparare a maselor ceramice.

În această lucrare se dau câteva rezultate obţinute de autori la prepararea acestor mase ceramice.

Partea experimentală

Unele dintre cele mai importante proprietăţi ale acestor mase ceramice sunt rezistenţa mecanică şi rezistivitatea electrică. Cu cât densitatea este mai mare şi deci mai apropiată de cea teoretică, cu atât porozitatea masei ceramice este mai mică şi deci rezistenţa mecanică şi conductibilitatea electrică mai bune. Datorită faptului că se prevede ca aceste mase ceramice să fie folosite drept electrozi, prin ele trebuie să treacă curent electric şi deci este important ca rezistivitatea electrică a lor să fie cât mai mică.

Acestea sunt deci proprietăţile cele mai importante şi cele mai uşor de măsurat şi care caracterizează într-o primă instanţă calitatea materialelor ceramice obţinute. S-a urmărit deci variaţia acestor doi parametri (densitatea şi rezistivitatea electrică) în funcţie de dopanţii folosiţi şi de temperatura de sinterizare a masei ceramice obţinute.

Pentru obţinerea probelor necesare acestor măsurători s-a procedat în felul următor.

Amestecarea componenţilor (SnO_2 + dopanţi) s-a făcut cu un agitator cu palete în mediu lichid (eter cloroform sau apă) timp de cel puţin 15 h. După terminarea amestecării s-a decantat lichidul şi s-a uscat amestecul de pulberi. Apoi s-a amestecat cu o soluţie de metil celuloză sau alcool polivinilic în proporţie de 2-3% drept liant. Presarea s-a făcut într-o matriţă cilindrică la o presiune de 150 atmosfere obţinând pastile cu diametrul de 10 mm şi înălţimea de 3-6 mm. Acestea au fost sinterizate la temperaturi de 1200 sau 1300^0C timp de 4 h.

Dr.ing.IOAN GALASIU şi chim. RODICA GALASIU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică.
Dr.ing. IOSIF LINGVAY, ICPE - Bucureşti.
Dr.chim. NICOLAE POPA, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.

În literatura de specialitate [1-9], [20-25] se arată că aceste mase ceramice au proprietăţi bune dacă densitatea lor după sinterizare este de cel puţin 6,0 g/cm^3.

Pentru măsurarea rezistenţei electrice a pastilelor, acestea au fost argintate pe ambele feţe cu pastă conductoare de argint, care a fost apoi sinterizată la 700^{0}C. Pe argintul depus s-au lipit cu cositor fire de cupru şi s-a măsurat potenţialul pe capetele pastilei în funcţie de curentul continuu trecut prin masa ceramică. S-a constatat că datorită curentului trecut prin pastilă, aceasta se încălzeşte. Pentru a avea rezultate reproductibile a trebuit să termostatăm pastilele în apă la 20^{0}C.

Rezultate şi discuţii

După cum se ştie din literatura de specialitate [12], din punct de vedere al conductibilităţii electrice cea mai bună masă ceramică este cea care conţine 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO.

Sb_2O_3 formează o soluţie solidă cu SnO_2 şi măreşte conductibilitatea electrică a masei ceramice prin pătrunderea în reţeaua SnO_2, iar CuO formează un eutectic cu SnO_2 şi are un rol important în densificarea masei ceramice.

S-au preparat pastile din acest amestec şi s-a măsurat rezistenţa electrică în modul descris în lucrările anterioare [26-28].

S-a constatat că rezistenţa pastilelor variază cu intensitatea curentului trecut prin masa lor. Din cauza aceasta, dependenţa I - V nu este liniară, aşa cum se vede în figura 1, pentru o probă cu compoziţia de mai sus sinterizată 4 h la 1200^{0}C. S-a calculat pentru fiecare punct în parte rezistenţa din legea lui Ohm şi apoi rezistivitatea din formula:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

unde : ρ este rezistivitatea, Ω cm; R - rezistenţa (Ω) ; l - lungimea probei, cm ; s- suprafaţa, cm^2.

S-a obţinut următoarea dependenţă între curent şi rezistenţă, care se observă în figura 2. Valoarea rezistenţei obţinute în domeniul curenţilor de măsură mai mici decât 0,2 mA este de 4000Ω, ceea ce corespunde la o rezistivitate de volum de 4280 Ω cm, rezistivitate ce scade exponenţial o dată cu creşterea curentului, ajungând la 20,32 Ωcm la un curent de 1 A (respectiv 19894 A/dm^2). Acest fenomen de scădere a rezistivităţii masei ceramice, odată cu creşterea intensităţii de curent este un fenomen foarte important, având în vedere faptul că electroliza are loc la densităţi de curent destul de mari.

După cum se observă din figura 2, cea mai mare parte a variaţiei rezistenţei cu intensitatea are loc la curenţi foarte mici. Aceasta se explică probabil prin sporirea numărului de electroni, ce trec din banda de valenţă în banda de conducţie odată cu tensiunea aplicată pe masa ceramică. Variaţia ulterioară mult mai mică la curenţi mai mari se datorează probabil excitării termice a electronilor, adică fenomenul cunoscut de creştere a conductibilităţii electrice a semiconductorului odată cu creşterea temperaturii. Cu toate că pastila a

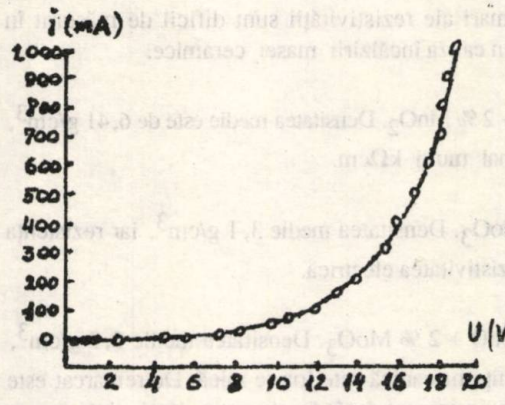


Fig.1. Dependenţa V - I pentru o pastilă cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO sinterizată la 1200^{0}C

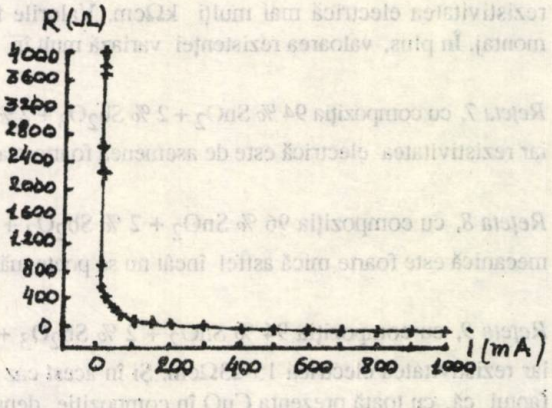


Fig.2. Dependenţa R - I pentru o pastilă cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO sinterizată la 1200^{0}C

fost termostatată în apă la 20^0C, la curenţi mai mari, interiorul masei ceramice se încălzeşte într-o oarecare măsură şi deci are loc o creştere a conductibilităţii electrice a ei.

S-au repetat măsurătorile, folosind o pastilă cu aceeaşi compoziţie ca cea de mai sus, sinterizată însă la 1300^0C. Rezultatele măsurătorilor au arătat că la curenţi de măsură foarte mici, rezistivitatea este în jur de 55Ωcm, iar la curenţi de 1 A (aproximativ 2 A/cm^2) rezistivitatea a scăzut la 10Ωcm.

Deci, acest fenomen de variaţie a rezistivităţii electrice cu densitatea de curent este puternic influenţat de temperatura de sinterizare a masei ceramice.

S-a încercat să se folosească şi alţi dopanţi pentru a putea eventual să se îmbunătăţească proprietăţile generale ale masei ceramice.

Se dau în continuare reţetele realizate şi principalele proprietăţi ale maselor ceramice obţinute, adică densitatea şi rezistivitatea electrică.

Pentru toate reţetele sinterizarea s-a făcut timp de 4 h la 1300^0C, iar rezistivităţile date mai jos sunt valorile minime obţinute la densităţi mari de cutrent.

Reţeta 1, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + Pb_3O_4. Densitatea medie a pastilelor sinterizate este 3,58 g/cm^3, foarte mică, rezistenţa mecanică de asemenea foarte mică, iar rezistivitatea electrică a variat între 83 şi 160Ωcm.

Reţeta 2, cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 2 % Pb_3O_4. Densitatea medie a pastilelor este 6,33 g/cm^3, o densitate bună, iar rezistivitatea electrică este între aceleaşi limite, 90-150 Ωcm.

Reţeta 3, cu compoziţia 90 % SnO_2 + 8 % Pb_3O_4 + 2 % Sb_2O_3. Densitatea medie a pastilelor 3,58 g/cm^3, exact ca la reţeta 1 ceea ce arată că mărirea concentraţiei de Pb_3O_4 nu modifică densitatea, deci nici gradul de sinterizare, în schimb micşorează mult rezistivitatea electrică, mărime care se situează acum între 4-10Ωcm. Datorită însă densităţii mici şi deci porozităţii mari, rezistenţa mecanică a acestor mase ceramice este foarte mică şi deci nu pot fi utilizate ca atare. Este posibil ca la temperatura de sinterizare de 1300^0C, Pb_3O_4 să se descompună în alţi oxizi.

Reţeta 4, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % Fe_2O_3. Densitatea medie a pastiilelor este 5,33 g/cm^3, iar rezistivitatea de câteva mii de Ωcm.

Reţeta 5, cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 2 % Fe_2O_3. Densitatea medie 6,10g/cm^3, iar rezistivitatea de câteva mii de Ωcm.Deci în această ceramică Fe_2O_3 măreşte mult rezistivitatea electrică.

Reţeta 6, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % MnO_2.Densitatea medie 3,85 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică mai mulţi kΩcm. Valorile foarte mari ale rezistivităţii sunt dificil de măsurat în montaj. În plus, valoarea rezistenţei variază mult în timp din cauza încălzirii masei ceramice.

Reţeta 7, cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 2 % MnO_2. Densitatea medie este de 6,41 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică este de asemenea foarte mare de mai mulţi kΩcm.

Reţeta 8, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % MoO_3. Densitatea medie 3,1 g/cm^3, iar rezistenţa mecanică este foarte mică astfel încât nu se poate măsura rezistivitatea electrică.

Reţeta 9, cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 2 % MoO_3. Densitatea medie 3,9 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 15-23Ωcm. Şi în acest caz rezistenţa mecanică este foarte mică. De remarcat este faptul că, cu toată prezenţa CuO în compoziţie, densitatea nu a crescut decât foarte puţin, deci sinterizarea este împiedicată de prezenţa MoO_3.

Reţeta 10, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % CuO + 2 % Bi_2O_3. Densitatea medie de 6,20 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică este atât de mare, încât practic este un izolator.

Reţeta 11, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % CuO + 1 % Sb_2O_3 + 1 % Bi_2O_3. Densitatea medie 6,21 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică este cuprinsă între 1,5 - 2,2 kΩcm. Interesant este faptul că Bi este în aceeaşi grupă cu Sb şi ar fi de aşteptat ca înlocuirea Sb_2O_3 cu Bi_2O_3 să nu producă efecte importante asupra rezistivităţii electrice a materialului ceramic. Cu toate acestea, probabil din cauza diferenţelor de rază ionică înlocuirea Sb_2O_3 cu Bi_2O_3 transformă materialul semiconductor în izolator.

Reţeta 12, cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % Cu_2O.Densitatea medie a pastilelor a fost 5,80 g/cm^3, dar au avut rezistivitate electrică excelentă, cuprinsă între 0,28 - 0,4Ωcm. Aşa cum rezultă din aceste valori, dispersia lor este mult mai mică decât în cazul altor reţete, ceea ce va permite să se obţină o masă ceramică cu proprietăţi constante şi reproductibile. Utilizarea acestei mase ceramice la fabricarea electrozilor va duce la economii de energie electrică datorită rezistivităţii mici a ei. Se menţionează că dopantul Cu_2O nu este citat în literatura de specialitate, nici în articole, nici în brevete [12].

Reţeta 13, cu compoziţia 95 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 1 % Cu_2O.Densitatea medie a fost 6,40 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 30 - 40Ωcm.

*Reţeta 14,*cu compoziţia 97 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 1 % Cu_2O. Densitatea medie 6,35 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 0,9-4,0Ωcm.

*Reţeta 15,*cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 4 % Cu_2O.Densitatea medie 6,51 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 1 - 7Ωcm.

*Reţeta 16,*cu compoziţia 92 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 6 % Cu_2O. Densitatea medie 6,55 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 5 - 10Ωcm.

Reţeta 17, cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 2 % Cu_2O. Densitatea medie 6,42 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 23 - 35Ωcm.

Reţeta 18, cu compoziţia 90 % SnO_2 + 4 % CuO + 2 % Sb_2O_3 + 4 % Cu_2O. Densitatea medie 6,40 g/cm^3, iar rezistivitatea electrică 110- 130Ωcm.

Pentru toate compoziţiile este valabilă legitatea descrisă mai sus şi anume scăderea rezistivităţii electrice a masei ceramice cu creşterea densităţii de curent, iar valorile date mai sus sunt valorile minime obţinute. De asemenea, datorită scăderii rezistivităţii electrice odată cu creşterea temperaturii, înseamnă că pentru o parte din reţetele prezentate, odată cu creşterea temperaturii rezistenţa electrică se va micşora şi mai mult ajungând la valori acceptabile. Se mai observă că pentru toate reţetele studiate dispersia valorilor rezistivităţii electrice este destul de mare pentru pastilele din aceeaşi reţetă, fapt care se explică probabil prin numărul mare de variabile, care concură la prepararea şi sinterizarea maselor ceramice.

Concluzii

Examinând datele de rezistivitate se pot trage următoarele concluzii:

În general reţetele, care au în compoziţie Cu_2O, au rezistivităţi mai mici decât reţetele, care conţin CuO şi Cu_2O sau numai CuO. Proporţia de Cu_2O se pare că trebuie să fie mai mică de 4 %.

Masele ceramice care conţin Cu_2O şi CuO au rezistenţe cu atât mai mari cu cât creşte proporţia de CuO, chiar dacă creşte şi proporţia de Cu_2O.

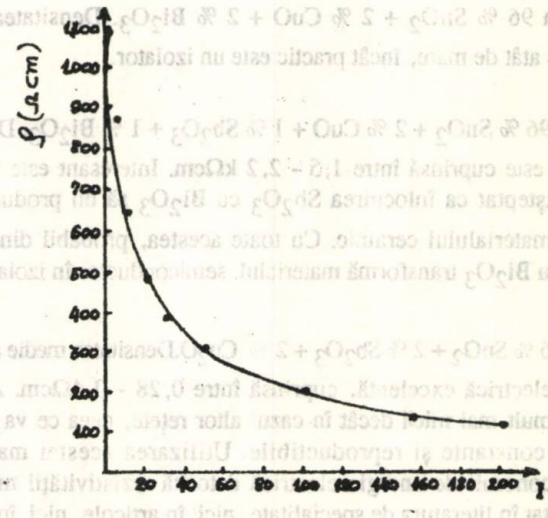


Fig.3. Dependenţa ρ - *I* pentru o pastilă cu compoziţia 90 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 4 % CuO + 4 % Cu_2O sinterizată la 1300^{0}C

Foarte interesantă este şi dependenţa ρ - *I* în funcţie de conţinutul de CuO sau Cu_2O. Figura 3 prezintă această dependenţă pentru o pastilă din reţeta 18, deci care conţine 4 % CuO şi 4 % Cu_2O. Din această figură se observă că pentru o variaţie a intensităţii curentului între zero şi 40 mA se constată o variaţie de rezistivitate de aproximativ 800Ωcm, după care variaţia este mult mai mică (pentru aproximativ 160 mA rezistivitatea scade cu 200Ωcm).

Pentru reţeta 17, cea care conţine 2 % CuO şi 2 % Cu_2O, aşa cum se vede în figura 4, nu mai există căderea de rezistivitate observată în figurile 2 şi 3 la intensităţi mici de curent. În cazul acesta, pentru o variaţie a intensităţii de la zero la 40 mA corespunde o cădere de rezistivitate de aproximativ 15Ωcm.

Pentru reţeta 12, care conţine 2 % Cu_2O, variaţia rezistivităţii cu intensitatea de curent este prezentată în figura 5. Se observă că această variaţie este foarte mică, de asaemenea dispărând complet căderea de rezistivitate, care există la toate reţetele, care conţin CuO. Toată căderea de rezistivitate între zero şi 1000 mA este doar de circa 2 Ω, iar valoarea cea mai mică pentru pastilele presate din această reţetă este foarte scăzută, de 0,2 - 0,4 Ωcm.

Toate acestea (alura curbelor ρ - *I* ca şi valorile diferite ale rezistivităţilor) arată că mecanismul conducţiei electronice a maselor ceramice pe bază de SnO_2 este diferit, dacă acestea conţin Cu_2O sau CuO, primul dopant fiind mai avantajos decât cel de al doilea din punctul de vedere al rezistivităţii electrice.

Din literatura de specialitate se ştie că în general semiconductorii prezintă o scădere a rezistivităţii electrice cu temperatura, iar metalele o creştere a rezistivităţii electrice cu temperatura. Interesant este că acest dopant

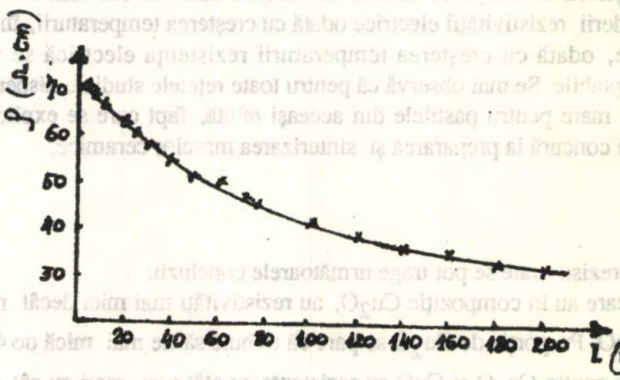


Fig.4. Dependenţa ρ - *I* pentru o pastilă cu compoziţia 94 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO + 2 % Cu_2O sinterizată la 1300^{0}C

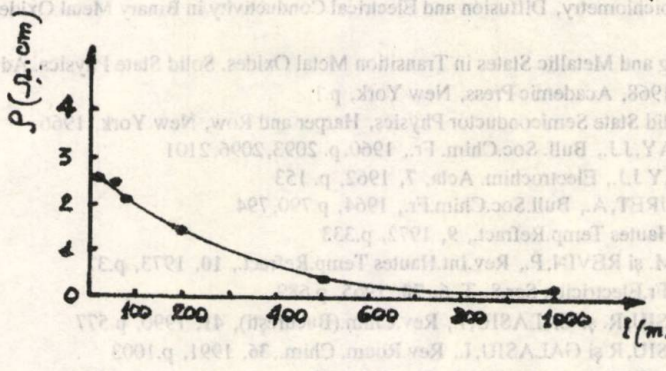


Fig.5. Dependenţa ρ - *I* pentru o pastilă cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % Cu_2O sinterizată la 1300^0C

Cu_2O formează cu SnO_2 şi Sb_2O_3 mase ceramice, care au o foarte mică variaţie a rezistivităţii electrice cu temperatura. Deci din acest punct de vedere, ca şi prin valoarea absolută a rezistivităţii electrice, aceste mase ceramice sunt intermediari între semiconductori şi metale.

De asemenea se ştie din literatura de specialitate [30], că la temperaturi de peste 1000^0C CuO trece în Cu_2O. CuO are o culoare neagră, iar Cu_2O este de culoare roşie. Amestecul de pulberi care conţine Cu_2O este colorat în roz deschis (din cauza diluţiei mari). În timpul sinterizării însă (care are loc la temperaturi de 1200 - 1300^0C) culoarea pastilelor trece în gri şi apoi în negru, ceea ce arată că Cu_2O trece în CuO. Această transformare se poate face fie cu oxigenul din aer, fie în urma unei reacţii a Cu_2O cu SnO_2 sau cu Sb_2O_3 formându-se oxizi cu valenţă inferioară, deci nestabilă. Aceştia probabil măresc conductibilitatea electrică a masei ceramice obţinute. Este posibil ca o mărire a conductibilităţii electrice să se obţină şi dacă se folosesc alţi oxizi cu valenţă inferioară, dacă aceştia pot reacţiona cu SnO_2.

De asemenea s-a efectuat următorul experiment. O pastilă cu compoziţia 96 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 2 % CuO a fost ţinută la o temperatură de 200^0C în curent de hidrogen. După acest tratament rezistivitatea electrică a pastilei a scăzut foarte mult, ceea ce confirmă supoziţiile de mai sus.

Având în vedere gama foarte largă de rezistivităţi obţinute în funcţie de dopanţii folosiţi, aceste mase ceramice pot fi folosite şi pentru prepararea de rezistenţe electrice pentru industria electronică.

Bibliografie

1. MARINCEK, B., (Swiss Aluminium Ltd), Brevet Elveţia, 492.795
2. Schmidt - HATTING, W. şi HUWYLER (Swiss Aluminium Ltd) Brevet Elveţia, 6145/67
3. KLEIN, H. J., (Swiss Aluminium Ltd), Brevet Elveţia, 520.779
4. ALDER, H., (Swiss Aluminium Ltd), Brevet Elveţia, 587.929
5. ALDER, H., (Swiss Aluminium Ltd), Brevet Elveţia, 575.014
6. ALDER, H., (Swiss Aluminium Ltd), Brevet Elveţia, 592.163
7. De NORA, V., SPAZIANTE, P.M. şi NIDOLA, A., (Diamond Shamrock Technologies S.A.), Brevet SUA, 4.098.669, 1978
8. YAMADA, K., HASHIMOTO, T., şi HORINOUCHI, K., (Sumitomo Chemical Co. Ltd) Brevet Franţa, 2.246.657
9. KLEIN, H.J., LEHMANN, H., MARINCEK, B. şi LEERS, K.J., Tonind - Ztg. Keram. Rundsch, **100**, 1976, p.89, 225, 390
10. BELYAEV, A.I., şi STUDENTSOV, Ya.E., Legkie Metal., **6**, 1937, nr.3, p.17.
11. BELYAEV, A.I., Legkie Metal., **7**, nr, 1, 1938, p.7
12. BILLEHAUG, K., ØYE, H.A., Inert anodes for aluminium electrolysis in Hall - Heroult cells, Aluminium, **57**, 1981, p.146
13. BILLEHAUG, K., şi ØYE, H.A., Inert cathodes for aluminium electrolysis in Hall - Heroult Cells, Aluminium, **56**, 1980, p.642
14. GRJOTHEIM, K. şi KROHN, C., MALINOVSKI, M., MATIASOVSKI, K. şi THONSTAD, J., Aluminium Electrolysis. The Chemistry of the Hall - Heroult Process, Aluminium Verlag, Düseldorf, 1977
15. BOUCHARD, J.M., J. Four. Electr., 1978, p.24

16. GRJOTHEIM, K., Prinsippet for energibalanser. Aluminiumelectrolyse, Kursdagene ved NTH, Trondheim, 1979
17. KOFSTAD, P., Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley, New York, 1972
18. ALDER, D., Insulating and Metallic States in Transition Metal Oxides. Solid State Physics. Advances in Research and Application, **21**, 1968, Academic Press, New York, p.1
19. McKELVEY, J.P., Solid State Semiconductor Physics, Harper and Row, New York, 1966
20. ROLIN, M. şi GALLAY, J.J., Bull. Soc.Chim. Fr., 1960, p. 2093, 2096, 2101
21. ROLIN, M. şi GALLAY J.J., Electrochim. Acta, **7**, 1962, p. 153
22. ROLIN, M. şi DUCOURET, A., Bull.Soc.Chim.Fr., 1964, p.790, 794
23. ROLIN, M., Rev. Int.Hautes Temp.Refract., **9**, 1972, p.333
24. PHAN, H., ROLIN, M. şi REVIN, P., Rev.Int.Hautes Temp.Refract., **10**, 1973, p.37
25. ROLIN, M., Bull.Soc.Fr.Electricien Ser.8, T. 6, **70**, 1965, p.689
26. LINGVAY, I., GALASIU, R. şi GALASIU, I., Rev.Chim.(Bucureşti), **41**, 1990, p.577
27. LINGVAY, I., GALASIU, R şi GALASIU, I., Rev.Roum. Chim., **36**, 1991, p.1003
28. LINGVAY, I., GALASIU, R. şi GALASIU, I., Rev.Chim. (Bucureşti), **42**, 1991, p.533
29. ZUCA, S., GALASIU, I., GALASIU, R. şi LINGVAY, I., Brevet Ro. nr.97558/1988
30. SPACU, P., STAN, M., GHEORGHIU, C., şi BREZEANU M., Tratat de chimie anorganică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978, p.315

Intrat în redacţie : 25 I 1991

cronică

Şcoala de vară : Efectul Jahn - Teller şi aplicaţiile sale în fizică şi chimie

În perioada 6-17 septembrie 1993 a avut loc la Bucureşti Şcoala de vară: Efectul Jahn - Teller şi aplicaţiile sale în fizică şi chimie. Organizată de Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române cu sprijinul Facultăţii de Chimie şi al Facultăţii de Fizică ale Universităţii Bucureşti această manifestare ştiinţifică a avut drept scop reunirea specialiştilor din ţară, care sunt interesaţi de acest efect cuantic. S-a avut în vedere, totodată, selectarea unor studenţi din anii terminali ai facultăţilor de fizică şi chimie, care doresc să se specializeze prin doctorantură, după absolvire, în acest domeniu.

Cursurile au fost susţinute de prof.dr.I.Ogruţov, şeful Laboratorului de Chimie Cuantică de la Institutul de Chimie al Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova, Chişinău, în calitate de lector invitat.

În cadrul prelegerilor s-au prezentat, alături de aspectele teoretice de bază privind interacţiile vibronice, probleme legate de structura moleculară, difracţia şi împrăştierea inelastică a electronilor, proprietăţile electrice şi magnetice ale moleculelor şi sistemelor cristaline, reactivitatea chimică şi activarea moleculelor în reacţii chimice omogene şi catalitice, supraconductivitatea la temperaturi înalte, precum şi aspecte legate de rezonanţa electronică de spin şi spectroscopia optică care nu pot fi explicate decât ţinându-se seama de efectul Jahn - Teller.

Unele aspecte legate de aplicaţiile efectului Jahn - Teller au fost detaliate şi completate prin exemple în cadrul seminariilor susţinute atât de profesorul I.Ogurţov, cât şi de dr.L. Cibotaru cercetător ştiinţific la Institutul de Chimie din Chişinău.

La cursurile Şcolii de vară au fost înregistraţi peste 40 de cursanţi. Au participat cadre didactice şi studenţi de la facultăţile de fizică din Timişoara, Iaşi şi Bucureşti, precum şi cercetători din institute de cercetare din Timişoara şi Bucureşti.

Participanţilor li s-a asigurat, prin multiplicare xerox, cursul dactilografiat, scris de profesorul I.Ogurţov.

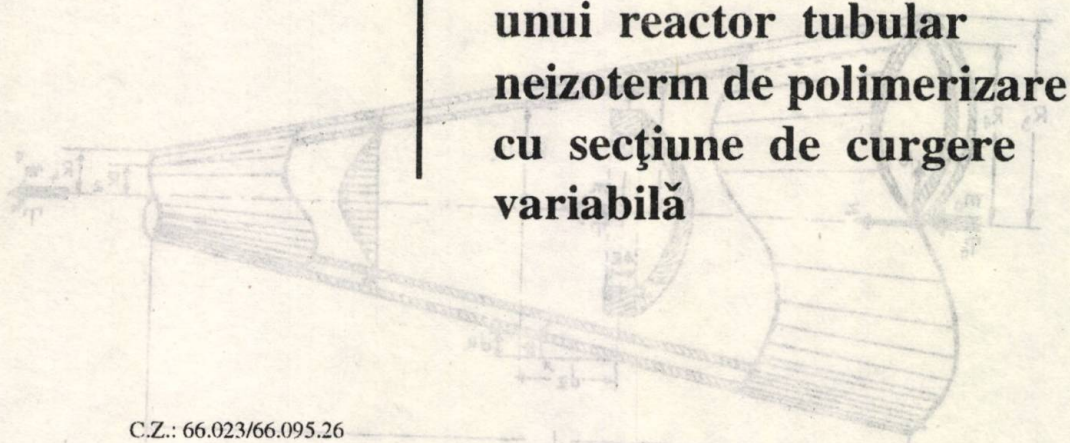
De asemenea, s-au distribuit participanţilor, conform intereselor individuale, copii xerox după lucrările publicate, în legătura cu efectul Jahn - Teller, de colectivul laboratorului de Chimie Cuantică al Institutului de Chimie din Chişinău. Studenţilor din provincie, recomandaţi de profesori de specialitate, li s-au acordat burse echivalente cu contravaloarea cheltuielilor de cazare şi masă pe durata Şcolii de vară.

Din punct de vedere financiar Şcoala de vară : Efectul Jahn - Teller şi aplicaţiile sale în fizică şi chimie a fost sprijinită, în calitate sponsor, de firma LECOM s.r.l. Bucureşti. În ziua de joi, 16 septembrie 1993, s-a prezentat atât participanţilor la cursuri, cât şi cercetătorilor de pe platforma ICECHIM aparatura analitică produsă de firme de prestigiu (LECO, Shimadzu, Outokumpu, Princeton Gamma Tech. ş.a.) pentru care firma LECOM s.r.l. Bucureşti este distribuitor autorizat în România.

G. MUNTEANU

ALEXANDRU ŞTEFAN

Modelarea matematică a unui reactor tubular neizoterm de polimerizare cu secţiune de curgere variabilă



C.Z.: 66.023/66.095.26

A mathematical model for a tubular non-isothermal reactor having a variable-flow section of convergent, conical canal type is worked out. The differential equations describing the monomer mass ballance, and the energetic ballance, for the reaction medium and thermal agent in the reactor shell, are numerically solved by Euler method. This mathematical model was simulated for various operation parameters e.g. thermal agent temperature and monomer feed-rate. In a first variant the thermal agent temperature, as well as the total thermal transfer coefficient were considered constant.

Reactoarele *D* sunt rar utilizate pentru polimerizări în soluţie, deoarece la perete se formează un strat cu consistenţă mare, care reduce capacitatea de transfer termic şi la limită, cea de producţie a reactorului.

Se pot găsi totuşi soluţii în care reactorul *D* să poată fi operat la performanţe normale. Se pot da ca exemple : polimerizarea în soluţie a butadienei cu $CoCl_2 \cdot 4Py \cdot Et_2AlCl \cdot H_2O$ drept catalizator; polimerizarea în emulsie a stirenului la numere Reynolds mici (sub 210) şi concentraţii foarte mari de emulgator [1]; polimerizarea etilenei la presiune înaltă [2]; polimerizarea acetatului de vinil [3].

În timpul curgerii prin reactor se dezvoltă, din cauza profilului de viteze parabolic, gradienţi radiali de concentraţie: monomerul de lângă perete, care curge cu o viteză mică, va avea o conversie mai mare decât cel din axa reactorului, unde viteza de curgere este maximă. Fenomenul se amplifică în lungul reactorului deoarece din cauza polimerizării creşte viscozitatea mediului, ceea ce micşorează mai accentuat viteza de curgere la perete.

La o anumită poziţie în lungul reactorului, concentraţia monomerului la perete devine atât de mică încât viteza de polimerizare este aproape nulă. La aceeaşi poziţie concentraţia polimerului creşte în ax unde viteza de polimerizare are încă o valoare semnificativă.

Se ajunge astfel la o situaţie în care concentraţia polimerului, în consecinţă şi viscozitatea, tind să se uniformizeze pe secţiunea reactorului. Urmarea este că profilul de viteze se redresează, redevenind parabolic în curgere newtoniană [4].

Căldura reacţiei de polimerizare este transferată greu lateral, la un mediu de transfer, deoarece soluţiile, suspensiile şi emulsiile de polimeri au o conductivitate termică mică. De aceea se preferă un mod de operare adiabat dar la diluţie mică de polimer, excesul de dizolvant prezent preia efectul termic al reacţiei sub formă de căldură sensibilă.

Dr.ing. ALEXANDRU ŞTEFAN, Universitatea Politehnică - Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

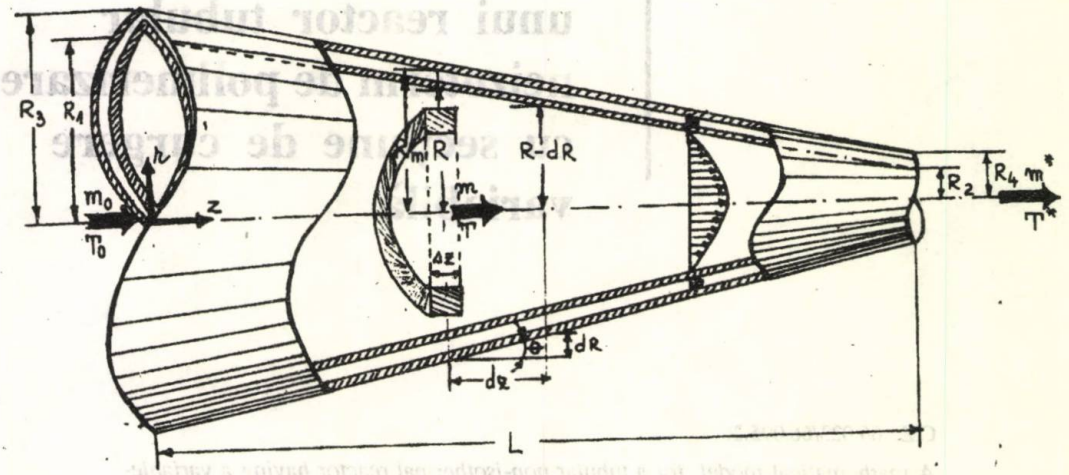


Fig.1. Geometria reactorului tubular conic convergent

Modelul fizic al reactorului

Se examinează cazul unui reactor tubular conic convergent neizoterm. Reactorul este prevăzut cu o manta prin care curge un agent termic. Geometria reactorului este prezentată în figura 1. Alimentarea reactorului este formată dintr-o soluţie omogenă de monomer, dizolvant şi iniţiator. Se presupune că soluţia are o comportare reologică newtoniană. Monomerul, dizolvantul şi iniţiatorul sunt amestecaţi la intrare în reactor, iniţial în secţiunea de intrare nu există gradienţi de temperatură şi concentraţie. Se acceptă ipoteza că toate moleculele de iniţiator încep să reacţioneze simultan cu monomerul, viteza de polimerizare a monomerului va fi o funcţie de temperatură şi concentraţia monomerului Distribuţia vitezei de curgere şi relaţia globală debit volumetric - căderea de presiune sunt deduse în [5, 6].

Modelul matematic al reactorului

Distribuţia axială a temperaturii şi a conversiei monomerului în spaţiul de reacţie rezultă ca soluţii ale sistemului de ecuaţii format din ecuaţia de conservare a impulsului, a speciei moleculare de referinţă (monomerul) şi a energiei. Distribuţia temperaturii agentului termic, ce curge prin manta, se obţine din ecuaţia de bilanţ termic de partea agentului termic.

Se fac următoarele ipoteze simplificatoare privind transformarea chimică, transferul termic şi curgerea: regim laminar de curgere, se neglijează transferul termic convectiv în direcţie radială şi tangenţială, se neglijează amestecarea axială, radială şi tangenţială se consideră că viteza de curgere a mediului de reacţie şi a agentului termic nu variază în direcţie radială, coeficientul total de transfer termic este constant, entalpia de reacţie nu variază cu temperatura de reacţie. Cu aceste ipoteze modelul matematic se scrie sub forma [7,8]:

$$\bar{v}_z \frac{dm}{dz} = -v_R \tag{1}$$

$$v_z V_R \rho c_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_R) v_R V_R - KS(T - T_a) \tag{2}$$

$$\bar{v}_a V_m \rho_a c_{pa} \frac{dT_a}{dz} = KS(T - T_a) \tag{3}$$

Deoarece secţiunea de curgere este variabilă, viteza medie de curgere variază în direcţie axială: $\bar{v}_z = v(z)$ şi $v_a = v_a(z)$. Din considerente geometrice elementare rezultă că raza secţiunii de curgere de partea mediului de reacţie este de forma :

$$R(z) = R_1 - z\text{tg}\theta = R_1 - \frac{R_1 - R_2}{L} z \tag{4}$$

iar cea de partea agentului termic este de forma :

$$R_m(z) = R_3 - \frac{R_3 - R_4}{L} z \tag{5}$$

Viteza medie de curgere a mediului de reacţie se calculează cu relaţia :

$$\bar{v}(z) = \frac{D_m}{\rho S_c(z)} \tag{6}$$

în care aria secţiunii de curgere este $S_c(z) = \pi R^2(z)$. Volumul reactorului este :

$$V_R(z) = \frac{\pi z}{3}(R_1^2 + R_1 R(z) + R^2(z)) \tag{7}$$

iar volumul mantalei reactorului este :

$$V_m(z) = \frac{\pi z}{3}(R_3^2 + R_3 R_m(z) + R_m^2(z)) - V_R(z) \tag{8}$$

Viteza medie de curgere a agentului termic se calculează cu relaţia :

$$\bar{v}_a(z) = \frac{D_{m,a}}{\rho_a S_{c,m}(z)} \tag{9}$$

în care aria secţiunii de curgere a mantalei este $S_{c,m}(z) = \pi (R_m^2 - R^2)$. Aria suprafeţei de transfer termic este :

$$S = \pi z (R_1 + R) \left[1 + \left(\frac{R_1 - R}{z} \right)^2 \right].$$

Se consideră cinetică de ordinul întâi şi proprietăţile fizice ale mediului de reacţie şi ale agentului termic ca funcţie de temperatură.

Ecuaţiile (1), (2) şi (3) se scriu sub forma :

$$\frac{dm}{dz} = -\frac{v_R}{\bar{v}} \tag{10}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_R) v_R}{\bar{v} \rho c_p} - \frac{KS(T - T_a)}{V_R \rho c_p \bar{v}} \tag{11}$$

$$\frac{dT_a}{dz} = \frac{KS(T - T_a)}{\bar{v}_a V_m \rho_a c_{pa}} \tag{12}$$

Integrarea sistemului de ecuaţii (10) - (12) se face prin metoda Euler:

$$m_{i+1} = m_i - \Delta z \frac{v_{R,i}}{\bar{v}_i} \tag{13}$$

$$T_{i+1} = T_i + \Delta z \left[\frac{(-\Delta H_R) v_{R,i}}{\bar{v}_i \rho_i c_{pi}} - \frac{KS_i (T_i - T_{a,i})}{V_{R,i} \rho_i c_{pi} \bar{v}_i} \right] \tag{14}$$

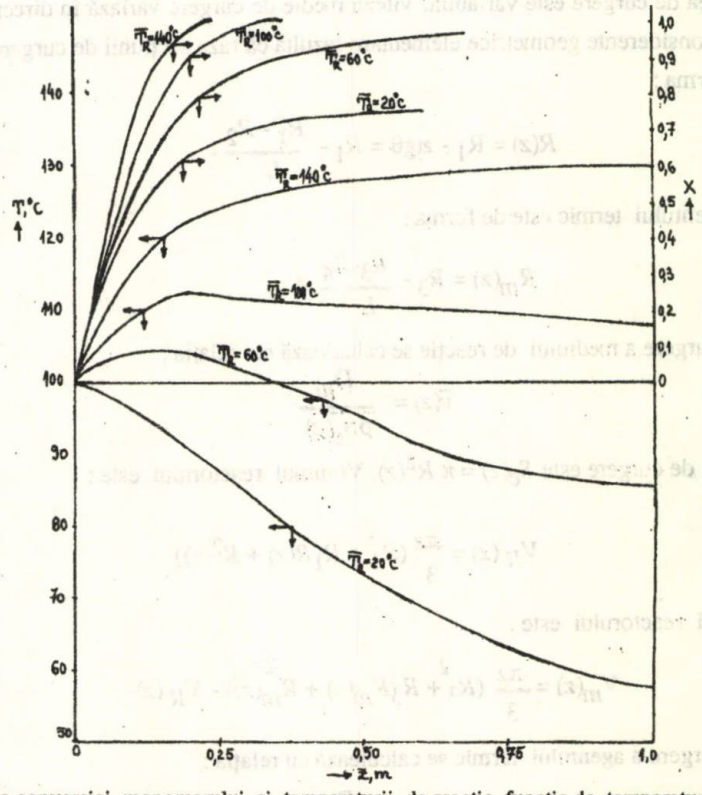


Fig.2. Variaţia axială a conversiei monomerului şi temperaturii de reacţie funcţie de temperatura agentului termic

$$T_{a,i+1} = T_{a,i} + \Delta z \frac{KS_i(T_i - T_{a,i})}{\overline{v}_{a,i} V_{m,i} \rho_{a,i} c_{pa,i}} \quad (15)$$

cu următoarea condiţie la limită corespunzătoare intrării :

$$z = 0;\ m = m_0;\ T = T_0;\ T_a = T_{a,\text{int.}} \quad (16)$$

iar indicele i arată că evaluarea mărimilor indexate se face în nodul i al reţelei de integrare.

Simularea modelului matematic

Prin simularea modelului matematic se urmăreşte obţinerea răspunsului reactoruilui, ca sistem de reacţie, la modificarea unor parametri, ca sistem de cauze. În tabelul 1 sunt prezentaţi parametrii modelului reactorului

Într-o primă variantă se consideră că temperatura agentului termic se menţine practic constantă în lungul suprafeţei de transfer termic. În acest caz modelul matematic se reduce în sistemul ecuaţiilor (13) şi (14) în care $T_{a,i} = \overline{T}_R$. Se urmăreşte variaţia axială a conversiei monomerului şi a temperaturii de reacţie (fig.2). La începutul procesului de polimerizare (intrarea în reactor) datorită creşterii exponenţiale a vitezei de reacţie cu temperatura, căldura degajată creşte repede şi în consecinţă are loc creşterea vitezei reacţiei. Ca efect, are loc creşterea temperaturii de reacţie. Conversia monomerului creşte cu creşterea temperaturii medii a agentului termic. La un moment dat are loc o creştere bruscă a temperaturii pe seama consumării monomerului, viteza de reacţie scade şi temperatura rămâne practic constantă. La valorile temperaturii medii ale agentului termic de 60^0C şi 100^0C se constată existenţa unui maxim al temperaturii de reacţie, maxim ce se deplasează către intrarea în reactor pe măsură ce temperatura agentului termic scade.

Se pune problema dacă creşterea maximului temperaturii de reacţie, ΔT_{max} este acceptabilă. În cazul în care valoarea atinsă este inacceptabilă se poate opera la alte valori $\overline{T}_0$ şi $\overline{T}_R$ pentru înscrierea în valorile acceptabile. Pentru ΔT_{max} mic, conversia mare are loc pe o zonă mai largă.

Tabelul 1

PARAMETRII MODELULUI REACTORULUI

Nr.crt.	Denumirea parametrului	Simbol	Valori	Unităţi de măsură
	Parametrii constructivi			
1	Lungime reactor	L	1	m
2	Raza interioară a reactorului la intrarea monomerului	R_1	0,1	m
3	Raza interioară a reactorului la ieşirea mediului de reacţie	R_2	0,5	m
4	Raza interioară a mantalei la intrarea agentului termic	R_3	0,15	m
5	Raza interioară a mantalei la ieşirea agentului termic	R_4	0,1	m
	Parametrii de operare			
6	Temperatura monomerului în alimentarea reactorului	T_0	100	^{0}C
7	Temperatura agentului termic la intrare în manta	T_a, int.	20 60 100 140	^{0}C
8	Temperatura medie a agentului termic din manta	T_R	20 60 100 140	^{0}C
9	Coeficientul total de transfer termic	K	550	W.m^{-2}.K^{-1}
10	Debitul masic al alimentării reactorului	D_m	0,06 0,6	kg.s^{-1}
11	Debitul masic al agentului termic	$D_{m,a}$	1	kg.s^{-1}
12	Concentraţia monomerului în alimentarea reactorului	m_0	2	Kmol.m^{-3}
	Proprietăţi fizice şi termodinamice			
13	Constanta vitezei de reacţie	k	$=1,3.10^{11}\exp(-10550/T)$	s^{-1}
14	Entalpia de reacţie	$-\Delta H_R$	$=12500$	k.J.mol^{-1}
15	Densitatea mediului de reacţie	ρ	$=750-1,1(T-T_0)-25(1-m/m_0)$	kg.m^{-3}
16	Căldură specifică a mediului de reacţie	c_p	$=2100+2(T-T_0)$	J.kg^{-1}.K^{-1}
17	Densitatea agentului termic	ρ_a	$=1001,23/(1+7,95.10^{-5}T_a+3,74\cdot10^{-6}.T_a^2)$	kg.m^{-3}
18	Căldura specifică a agentului termic	c_{pa}	$=4190-1,048.10^{-3}Ta+1,31.10^{-5}.T_a^2$	J.kg^{-1}.K^{-1}

Observaţii : T_a în ^{0}C

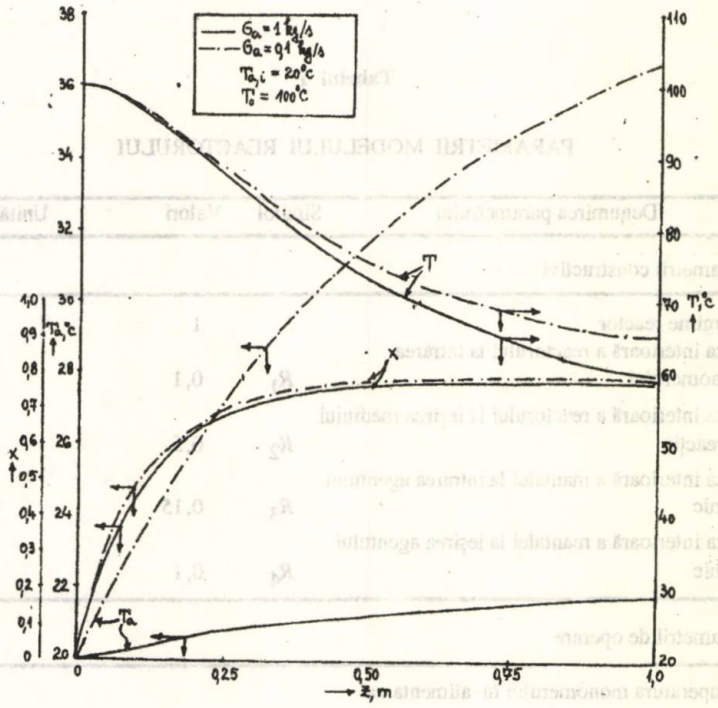


Fig.3. Variaţia axială a conversiei monomerului, temperaturii de reacţie şi temperaturii agentului termic funcţie de debitul agentului termic la $T_{a,\,int.} = 20^0C$

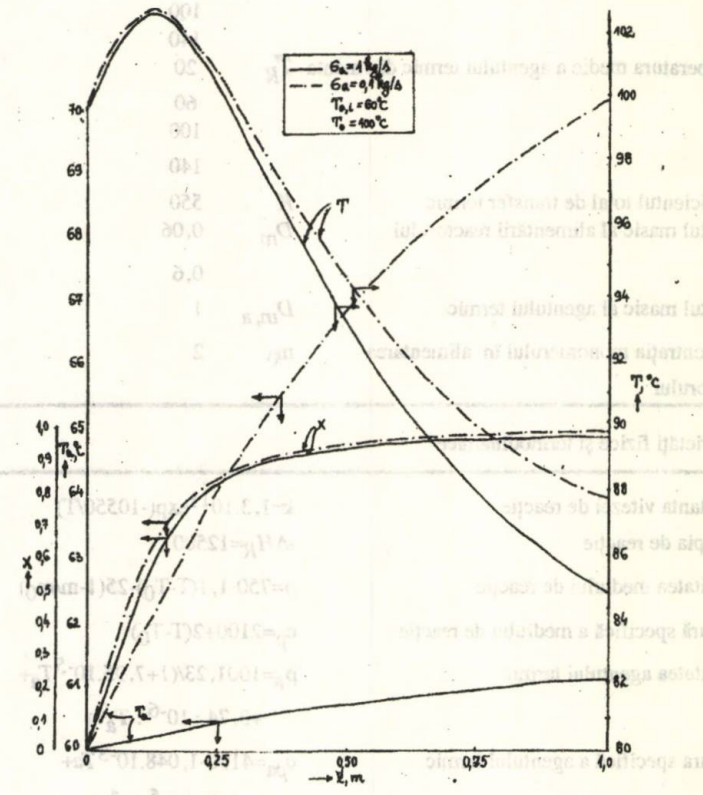


Fig.4. Variaţia axială a conversiei monomerului, temperaturii de reacţie şi temperaturii agentului termic funcţie de debitul agentului termic la $T_{a,\,int.} = 60^0C$

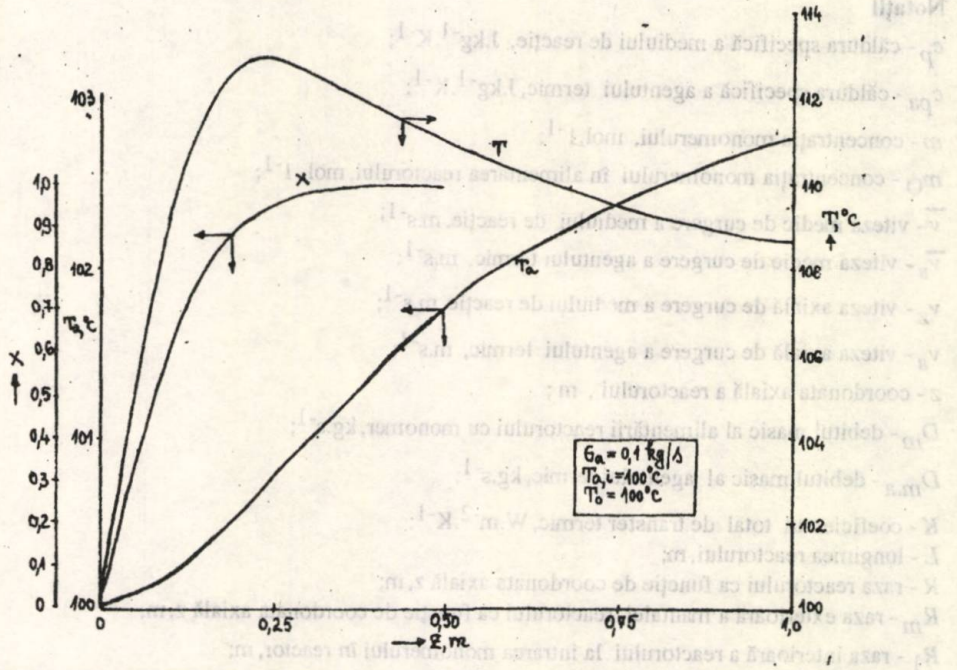


Fig.5.Variaţia axială a conversiei monomerului, temperaturii de reacţie şi temperaturii agentului termic la $T_{a,\text{int.}} = 100^0$C şi $D_{m.a} = 0,1 \text{kg.s}^{-1}$

O altă variantă de simulare este cea în care se ia în consideraţie variaţia axială a temperaturii agentului termic din manta. În acest caz modelul matematic este format din ecuaţiile (13) - (15). În figura 3 se pune în evidenţă influenţa debitului masic al agentului termic asupra conversiei monomerului, temperaturii de reacţie şi temperaturii agentului termic pentru o temperatură a agentului termic în alimentare de 20^0C.

Se constată o creştere de aproximativ 2^0C a temperaturii agentului termic între intrarea şi ieşirea din mantaua reactorului pentru un debit al agentului termic de $0,1 \text{ kg.s}^{-1}$. În această variantă de operare este valabilă ipoteza de temperatură constantă a agentului termic. Pentru un debit al agentului termic de 1 kg.s^{-1} creşterea temperaturii agentului termic este de aproximativ 16^0C. În figurile 4 şi 5 se consideră temperatura agentului termic de 60^0C şi respectiv 100^0C. Creşterile temperaturii agentului termic la ieşirea din manta sunt şi mai nesemnificative.

Concluzii

Reactorul tubular continuu cu secţiune variabilă prezintă avantajul creşterii ariei de transfer termic şi astfel are loc îmbunătăţirea controlului temperaturii, cost de operare scăzut, creşte siguranţa operatorilor de producţie datorită expunerii minime şi manipulării produselor chimice.

Regimul termic reprezintă un element de o deosebită importanţă în controlul şi dirijarea produselor chimice ce au loc în reactoarele D neizoterme.

Avantajul reactoarelor tubulare convergente constă în faptul că aria suprafeţei de transfer termic este variabilă şi scade odată cu scăderea efectului termic al reacţiei chimice, controlul termic fiind mai riguros decât în cazul reactoarelor tubulare cu secţiune de curgere constantă şi arie de transfer termic constantă.

Unda de temperatură precede unda de concentraţie, deoarece difuzivitatea termică a soluţiei este mult mai mare decât difuzivitatea moleculară.

Există realizări practice în domeniul polimerizării metacrilatului de metil, dar secţiunea de curgere este constantă.

Notaţii

c_p - căldura specifică a mediului de reacţie, $J.kg^{-1}.K^{-1}$;

c_{pa} - căldura specifică a agentului termic, $J.kg^{-1}.K^{-1}$;

m - concentraţia monomerului, $mol.l^{-1}$;

m_O - concentraţia monomerului în alimentarea reactorului, $mol.\ l^{-1}$;

$\overline{v}$ - viteza medie de curgere a mediului de reacţie, $m.s^{-1}$;

$\overline{v_a}$ - viteza medie de curgere a agentului termic, $m.s^{-1}$;

v_z - viteza axială de curgere a mediului de reacţie, $m.s^{-1}$;

v_a - viteza axială de curgere a agentului termic, $m.s^{-1}$;

z - coordonata axială a reactorului , m ;

D_m - debitul masic al alimentării reactorului cu monomer, $kg.s^{-1}$;

$D_{m.a}$ - debitul masic al agentului termic, $kg.s^{-1}$;

K - coeficientul total de transfer termic, $W.m^{-2}.K^{-1}$;

L - lungimea reactorului, m;

R - raza reactorului ca funcţie de coordonata axială z, m;

R_m - raza exterioară a mantalei reactorului ca funcţie de coordonata axială z, m;

R_1 - raza interioară a reactorului la intrarea monomerului în reactor, m;

R_2 - raza interioară a reactorului la ieşirea mediului de reacţie, m;

R_3 - raza interioară a mantalei la intrarea agentului termic, m;

R_4 - raza interioară a mantalei la ieşirea agentului termic, m;

S - aria suprafeţei de transfer termic, m^2;

S_c - aria secţiunii de curgere a reactorului, m^2;

$S_{c,m}$ - aria secţiunii de curgere a mantalei reactorului, m^2;

T - temperatura mediului de reacţie, ^0C;

$T_{a,\text{int.}}$ - temperatura agentului termic la intrare în manta, ^0C;

T_a - temperatura agentului termic, ^0C;

T_0 - temperatura monomerului în alimentarea reactorului, ^0C;

V_R - volumul reactorului la distanţa z curentă, m^3;

V_m - volumul mantalei reactorului, m^3;

ρ - densitatea mediului de reacţie, $kg.m^{-3}$;

ρ_a - densitatea agentului termic, $kg.m^{-3}$;

θ - conicitatea reactorului, rad;

Bibliografie

1. AGARWALL, S.S. şi KLEINSTREUER, C., Chem.Eng. Sci., **41**, nr.12, 1986, p.3101
2. GUPTA, S.K., Polym.Eng.Sci., **25**, nr.1, 1985, p.37
3. HAMER, J.W. şi RAY, W.H., Chem.Eng.Sci., **41**, nr.12, 1986, p.3095
4. MIHAIL, R. şi STRAJA, S., Chem. Eng.Sci., **36**, 1981, p.1263
5. MIHAI., R. şi ŞTEFAN, Al., Simularea proceselor de prelucrare a polimerilor, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989,
6. ŞTEFAN, Al., Modelarea matematică a proceselor reologice de prelucrare a polimerilor, Teză de doctorat, lito, IPB, 1986
7. ŞTEFAN, Al., STRAJA, S. şi JUNCU, G., Ingineria reacţiilor chimice şi utilaje specifice. Reactoare de polimerizare. Note de curs şi aplicaţii lito, IPB, 1987
8. ŞTEFAN, Al., STRAJA, S. şi JUNCU, G., Reactoare de polimerizare. Teoria şi aplicaţii, Ed.Tehnică, Bucureşti, (în curs de apariţie).

Intrat în redacţie : 11 V 1991

ELENA HOPÂRTEAN
LILIANA OLENIC

Determinarea cromului din oţeluri prin titrare complexometrică potenţiometrică

C.Z.: 545.37

A titrimetrical, complexometrical method for determining the chromium content in various steels (Fe-Cr-Mn-Ni) is presented, with the potentiometric indication of the equivalence point.
The results for synthetic samples without nickel or with nickel content, as well as for steel samples with nickel content are specified.
The method is based both on the complexonates various stability and on the fact that the chromium complexonate formation takes place at a much lower rate than the other components.
The results were treated statistically, the method being accurate and precise.

Cromul este unul dintre elementele de aliere din oţelurile inoxidabile, alături de fier şi nichel. La oţelurile cu crom se adaugă adeseori şi nichel în vederea obţinerii aliajelor de utilizare industrială rezistente la temperaturi de 650-1150^{0}C.

Pentru separarea şi determinarea cromului se utilizează adesea HPLC [1-3], gaz cromatografia [4], extracţia cu diferiţi extractanţi [5-7].

Analiza cantitativă a cromului se poate realiza gravimetric (precipitare ca hidroxid, transformare în cromaţi sau oxinaţi), polarografic [8], colorimetric [9,10], spectrofotometric [6,11-13], prin spectrometrie de emisie [14], spectrometrie de absorbţie atomică [15], fluorescenţă de raze X [16], volumetrie [17-29].

În determinările volumetrice se oxidează cromul la cromat sau dicromat, ioni care apoi sunt reduşi cu o sare feroasă a cărui exces urmează a fi retitrat cu soluţii oxidante (de exemplu Ce^{4+}). Cromatul sau dicromatul se determină şi prin intermediul iodului eliberat din iodură, care se titrează cu tiosulfat.

O altă metodă titrimetrică se bazează pe determinarea manganului, cromului şi vanadiului prin reducere în trepte într-o singură probă după ce, în prealabil, acestea au fost oxidate la valenţa maximă cu pirosulfat [20].

Manganul (VII) şi cromul(VI) s-au determinat şi prin titrare amperometrică diferenţială folosind ca titrant metiltioureea [21].

În literatură [22] se prezintă o metodă de determinare a cromului după dizolvarea probei în H_2SO_4 - H_3PO_4 - HNO_3 şi oxidare la Cr(VI) cu persulfat de amoniu în prezenţa catalizatorului de Ag_2SO_4, care apoi se titrează cu sare Mohr.

Jiang [23] dă o metodă volumetrică de determinare a cromului în oţeluri fără a utiliza $AgNO_3$ ca şi catalizator, dizolvând proba în acid fosforic.

Cromul din ape s-a determinat prin oxidarea cromului trivalent cu permanganat de potasiu al cărui exces s-a distrus cu NaN_3, iar cromul hexavalent s-a titrat cu o soluţie de acid ascorbic în prezenţa electrozilor Pt-ESC.

Fierul şi aluminiul s-au mascat cu acid salicilic [24].

Pantel [25] determină cromul trivalent printr-o metodă de titrare cu detecţie biamperometrică a punctului de echivalenţă în titrarea excesului de EDTA cu Cu^{2+} în prezenţa urmelor de H_2O_2.

Dr. ELENA HOPÂRTEAN şi chim LILIANA OLENIC, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

În literatură sunt şi metode de determinare a cromului în prezenţă de electrozi ion-selectivi. Astfel cromul hexavalent s-a determinat în sisteme în flux continuu prin potenţiometrie directă cu ajutorul unui electrod selectiv la $HCrO_4^-$, utilizat ca electrod de lucru şi un electrod de referinţă Ag/AgCl [27].

Feng Chen [28] utilizează un electrod Cr(VI) - selectiv, bazat constructiv pe electrodul Orion 901 echipat cu iodură de dodeciltriheptilamoniu, încorporată în PVC pentru determinarea cromului în oţel şi în aliaje de cupru.

Matsushita şi Ishikawa [29] determină prin potenţiometrie indirectă cu EMIS-Cu^{2+} tip Orion 94-29, fierul, bismutul şi cromul trivalenţi, în urma dislocuirii de către aceşti ioni a cuprului (II) din complexonatul de cupru la pH ≃ 4.

În această lucrare s-a elaborat o metodă titrimetrică complexometrică de determinare a cromului în oţeluri, cu indicare potenţiometrică (electrod EMIS-Cu sau EMIS-Cd) a punctului de echivalenţă. Cromul trivalent se determină complexometric prin titrarea excesului EDTA la pH ≃ 2,4 după o prealabilă titrare a fierului trivalent cu EDTA, la pH ≃ 1,5 în prezenţa electrodului de platină.

Lucrarea prezintă rezultatele pentru probe sintetice fără conţinut de nichel şi respectiv cu conţinut de nichel, precum şi probe de oţel cu conţinut de nichel.

Partea experimentală

S-au utilizat ca reactivi: acid azotic p.a., acid clorhidric p.a., soluţii de EDTA 2.10^{-2}M şi $CuSO_4$ 2.10^{-2}M, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ p.a. $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ p.a., $MnSO_4 \cdot H_2O$ p.a., $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Aparatura folosită a fost un pH-metru digital tip "pH 100" IAMC Otopeni, iar celula electrochimică a fost alcătuită din electrodul de lucru Pt-fir, respectiv EMIS-Cd^{2+} şi un electrod de referinţă de calomel saturat cu dublă joncţiune tip RAD, din producţia de serie a Institutului de Chimie Cluj.

Mod de lucru şi rezultate

Principial, modul de lucru este următorul :

Probele de oţel au fost dezagregate acid (amestec de acid clorhidric şi acid azotic).

Proba de analizat puternic acidă se aduce la pH=1,5 cu tampon acetic. Se titrează cu EDTA Fe^{3+} în prezenţa electrodului de platină, se determină volumul de echivalenţă şi se calculează, dacă se doreşte, cantitatea de fier din probă.

O probă paralelă se aduce la pH ≃ 2,4 cu tampon acetic; se adaugă EDTA în exces astfel ca acesta să ajungă pentru complexarea fierului şi cromului. La acest pH $\alpha_H \simeq 10^{12}$, constanta aparentă de formare $K_{(MnY^{2-})_H} \simeq 10^2$, deci nu se formează complexonatul de mangan. Se fierbe proba câteva minute, se răceşte şi se titrează excesul de EDTA cu soluţie titrată de $CuSO_4$ 2.10^{-2}M. Volumul de echivalenţă se determină potenţiometric prin intermediul perechii de electrozi EMIS-Cu^{2+} şi electrod de referinţă RAD.

Modul de lucru concret pe o probă sintetică fără nichel, cu conţinut de 14,182.10^{-3} g Fe^{3+}/ml, 3,927 .10^{-3}g Cr^{3+}/ml şi 0,3191.10^{-3}g Mn^{2+}/ml (soluţia A) este următorul :

Soluţia *A* s-a diluat de 10 ori rezultând o soluţie *B*. Din soluţia *B* s-au luat probe de 10 ml în care la pH ≃ 1,5 se titrează Fe^{3+} cu indicare potenţiometrică (electrod de Pt) a sfârşitului titrării. S-au efectuat 11 determinări paralele; rezultatele $V_{1,i}$ sunt trecute în tabelul 1, coloana 1. Pe electrodul de Pt s-au obţinut salturi de aproximativ 60 mV la punctul de echivalenţă.

S-a calculat [30] volumul de echivalenţă, V_1 ml EDTA.

Dacă interesează, se calculează fierul cu formula :

$$g\ Fe^{3+}/\ ml = \frac{15 \cdot V_1 \cdot T_{EDTA}}{100} \qquad (1)$$

Tabelul 1

REZULTATELE TITRĂRILOR COMPLEXOMETRICE A Fe^{3+} ŞI RESPECTIV A CELOR EFECTUATE PENTRU DETERMINAREA Cr^{3+} ÎN DIFERITE PROBE

Proba nr.	Soluţia B	SOLUŢIA B'		PROBĂ DE OŢEL	
	$V_{1,i}$, ml ETDA	$V_{2,i}$, ml $CuSO_4$	ΔV_i, ml$CuSO_4$	ΔV_i, ml$CuSO_4$	
0	1	2	3	4	
1	12,13	9,45	3,46	3,09	
2	12,14	9,43	3,47	3,09	
3	12,16	9,45	3,48	3,05	
4	12,15	9,46	3,46	2,98	
5	12,15	9,46	3,46	2,98	
6	12,14	9,45	3,48		
7	12,12	9,45	3,47		
8	12,16	9,46	3,49		
9	12,16	9,45	3,48		
10	12,16	9,45	3,48		
11	12,16	9,45	3,46		

Pe o probă paralelă de 10 ml, se reglează *p*H-ul la 2,4, se adaugă 25 ml de EDTA soluţie 2.10^{-2} M. Se fierbe 5 min, se răceşte. Excesul de EDTA se titrează cu o soluţie titrată de $CuSO_4$ 2.10^{-2}M (electrod EMIS-Cd) şi se calculează volumul de echivalenţă V_2 ml $CuSO_4$. S-au efectuat de asemenea 11 determinări paralele, volumele de echivalenţă $V_{2,i}$ obţinute sunt cele din tabelul 1 coloana 2. Se menţionează că saltul de potenţial la echivalenţă este net şi realizează minimum 100 mV. Cantitatea de crom din probă se calculează cu formula (2):

$$g\ Cr^{3+}/ml = 1,04.10^{-3}\ [(25-V_1)\ f_{EDTA} - V_2 f_{CuSO_4}] \qquad (2)$$

unde :

V_1 este volumul soluţiei de EDTA 2.10^{-2}M pentru titrarea fierului ;

V_2 - volumul soluţiei de $CuSO_4$ 2.10^{-2}M pentru titrarea excesului de EDTA ;

f_{EDTA} - factorul soluţiei de EDTA 2.10^{-2}M ;

f_{CuSO_4} - factorul soluţiei de $CuSO_4$ 2.10^{-2}M.

S-a lucrat şi pe probe sintetice cu conţinut de nichel, respectiv în soluţia *B* s-a asigurat un conţinut de $2,25.10^{-4}$ g Ni^{2+}/ml (soluţia *B'*).

Din soluţia *B'* se iau probe de 10 ml la care după ajustarea *p*H-lui la 4,5 se adaugă 25 ml EDTA. Are loc complexarea Fe^{3+} şi Ni^{2+}.Se titrează excesul de complexon în proba adusă la 80-90^{0}C,cu $CuSO_4$ 2.10^{-2} M(V_1 ,ml). Pe o probă paralelă adusă la *p*H ≅ 4,5 se adaugă 25 ml EDTA 2.10^{-2}M, se fierbe 5 min, şi după răcire se titrează excesul de EDTA cu $CuSO_4$ 2.10^{-2}M (V_2ml). În condiţiile precizate a avut loc complexarea Fe^{3+}, Ni^{2+} şi Cr^{3+}.

Formula de calcul pentru crom este :

$$g\ Cr^{3+}/ml = 1,04\ .\ 10^{-3}\ (\Delta V)\ .\ f_{CuSO_4} \qquad (3)$$

unde :

ΔV este V_1- V_2ml $CuSO_4$ 2.10^{-2}M cu factor cunoscut.

Valorile experimentale ΔV_i obţinute sunt trecute în tabelul 1, coloana 3.

Rezultatele prezentate în tabelul 1 au fost prelucrate statistic conform literaturii [31].

S-au prelucrat statistic volumele de echivalenţă. Astfel pentru volumele rezultate la titrarea fierului cu complexon $\overline{V}_1$=12,15 ml, dispersia valorilor volumelor de echivalenţă este $s^2 = 1,8.10^{-4}$, iar abaterea standard este s=0,013. Variabila *t* pentru $P = 95\%$ şi $k=n-1=10$ are valoarea 2,23. Intervalul de încredere este t.s =0,03 ml.

Exprimarea statistică a volumului de echivalenţă V_1 este :

$$12,15-0,03<V_1<12,15+0,03$$

Cantitatea de fier din probă x(g) se exprimă astfel :

$$1,4177.\ 10^{-2} - 0,0035\ .\ 10^{-2} < x < 1,4177.10^{-2} + 0,0035\ .\ 10^{-2}$$

În cazul titrării cromului cu $CuSO_4$ 2.10^{-2}M, valoarea medie a volumului de echivalenţă, $\overline{V}_2$=9,45 ml, dispersia valorilor volumelor de echivalenţă este $s^2=6,3.10^{-5}$, abaterea standard *s*=0,008. Variabila *t* pentru $P = 95\%$ şi $k=n-1 = 10$ este 2,23. Intervalul de încredere este t.s≅0,02, iar exprimarea statistică a lui V_2 este :

$$9,45 - 0,02<V_2<9,45 + 0,02$$

Cantitatea de crom din probă, *x*, se exprimă:

$$3,917\ .\ 10^{-3} - 0,008\ .\ 10^{-3} < x < 3,917\ .\ 10^{-3} + 0,008\ .\ 10^{-3}$$

În cazul în care în soluţie există nichel, volumul mediu pentru ΔV este $\Delta\overline{V} = 3,47$, dispersia valorilor ΔV_i este $s^2 \cong 1.10^{-4}$ iar abaterea standard este $s \cong 0,01$ ml. Variabila *t* pentru *P*=95% şi $K = n-1 = 10$ are valoarea 2,23. Intervalul de încredere este $t\ .\ s \cong 0,02$.

Deci exprimarea statistică a lui ΔV va fi :

$$3,47 - 0,02 <\Delta V < 3,47 + 0,02$$

Cantitatea de crom din probă se va exprima :

$$3,89\ .\ 10^{-3} - 0,02\ .\ 10^{-3} < x < 3,89\ .\ 10^{-3} + 0,02\ .\ 10^{-3}$$

S-au făcut determinări şi pe probe de oţel cu conţinut cunoscut de crom. Cantitatea de crom din aceste probe s-a determinat prin spectrometrie de absorbţie atomică(SAA) şi s-a găsit $3,812.10^{-3}$ g/ml.

În tabelul 1 se dau rezultatele titrărilor pe cinci probe.

S-au tratat statistic volumele de echivalenţă. Valoarea medie a ΔV este 3,04 ml, dispersia valorilor ΔV_i este $s^2 = 2,46\ .\ 10^{-3}$, iar abaterea standard este $s \cong 0,05$. Variabila *t* pentru $P = 95\%$ şi $k=n-1=4$ are valoarea 2,78. Intervalul de încredere este $t.s \cong 0.1$.

Exprimarea statistică a lui ΔV va fi :

$$3,04 - 0,1 <\Delta V<3,04 + 0,1$$

Cantitatea de crom din probă va fi exprimată :

$$3,793\ .\ 10^{-3} - 0,133\ .\ 10^{-3} < x < 3,793\ .\ 10^{-3} + 0,133\ .\ 10^{-3}$$

Pentru a stabili gradul de exactitate respectiv eventuala eroare sistematică, s-a aplicat criteriul *t* astfel :

$$t = \frac{|\overline{X} - A|}{s_{\overline{X}}}$$

în care :

X este valoarea medie obţinută ;

A = valoarea adevărată

$$s_{\overline{X}} = \frac{s_X}{\sqrt{n}}$$

În cazul nostru :

$\overline{X}$ este $3,793\ .10^{-3}$ g/ml

$A = 3,812\ .10^{-3}$ g/ml, rezultat obţinut prin SAA

$s = 0,062\ .10^{-3}$; n = 5

$s_{\overline{X}} = 0,028$, încât $t_{calc.} = 0,68$

Deoarece, $t_{calc.} = 0,68 < t_{tab}$ (P=95%, k=4) = 2,78 $\overline{X}$ nu diferă statistic de A.

Ca urmare :

$$t \cdot s_{\overline{x}} \leq 0,08 \cdot 10^{-3}$$

Deoarece valoarea adevărată $3,812.10^{-3}$ se găseşte în intervalul de siguranţă $3,793 .10^{-3} \pm 0,08 .10^{-3}$, metoda este exactă.

Concluzii

În concluzie, pe baza considerentelor teoretice privind stabilitatea complexonaţilor în funcţie de *p*H şi având în vedere compoziţia reală a oţelurilor, s-a elaborat metoda complexometrică de determinare a cromului în oţeluri care conţin şi respectiv care nu conţin nichel. Pentru titrarea excesului de EDTA s-a utilizat soluţie titrată de $CuSO_4$, ceea ce a permis utilizarea electrodului de tip EMIS-Cu^{2+}, respectiv EMIS-Cd^{2+}, pentru sesizarea punctului de echivalenţă.

Prelucrarea statistică a rezultatelor obţinute subliniază atât o bună precizie (abateri standard mici), cât şi o bună exactitate (raportare la SAA) a metodei elaborate.

Indicarea sfârşitului titrărilor pe cale instrumentală nu este deranjată în soluţii colorate.

Metoda elaborată permite determinarea cromului în probe de oţeluri cu conţinut de mangan şi vanadiu, fără a necesita etape de eliminare sau de titrare a acestora.

Bibliografie

1. GEDDES, A.F. şi FARTER, J.G., Anal.Lett., **21**, nr.5, 1988, p.857, Anal. Abstr. **50**, 1988, 11 B 156
2. BAIOCCHI, C., SAINI, G., BERTOLO, P., CARTONI, G.P. şi PETTITI, G., Analyst, **113**, nr.5, 1988, p.805, Anal.Abstr., **50**, 1988, 10 B 20
3. KIVIMACHI, P.R. şi LAJUNEN, L.H.J., Finn.Chem.Lett., **15**, nr.5-6, 1988, p.81, Anal. Abstr., **51**, 1989, 6 B 192
4. OKUBO, N., KATO, T., KOSHIDA, K. şi MIYAZAKI, M., Eisei Kagaku, **29**, nr.6, 1983, p. 383, Anal.Abstr., **46**, 1984, 10 B 150
5. BURNS, D.T. şi KHEAWPINTONG, Ş., Anal.Chim.Acta, **177**, 1985, p.253
6. GHOLSE, S.B., DESHMUKH, B.K. şi Anokar, P.J., J.Indian Chem.Soc., **61**, nr.5, 1984, p.465, Anal.Abstr., **47**, 1985, 11 B 172
7. YANG, S., şi ZHAO, S. LIU, Y. Kuangye Gongcheng, **3**, nr.2, 1983, p.56, Chem.Abstr., **101**, 1984, 162791 q
8. BUSTIN, D. şi RIEVAJ, M., Chem.Pap., **41**, nr.2, 1987, p.227, Anal.Abstr., **49**, 1987, 12 B 159
9. CHEN, D. şi LI, Z., Fenxi Shiyanshi, **5**, nr.7, 1986, p.35, 28, Anal.Abstr., **49**, 1987, 3 B 152
10. WANG, X., Fenxi Huaxue, **12**, nr.10, 1984, p.943, Anal.Abstr., **47**, 1985, 6 B 104
11. BURNS, D.T., CHIMPALEE, D. şi HAGAN, P.F., Anal.Chim.Acta, **198**, 1987, p.293, Anal. Abstr., **50**, 1988, 4 B 122
12. CASAIS, LAINO, M. şi LORENZO, F., Rev. Port. Quim, **26**, nr.1, 1984, p.9, Anal.Abstr., **47**, 1985, 3 B 98
13. CHEN, T. şi XIAO, Y., Fenxi Huaxue, **15**, nr.3, 1987, p.234, Anal.Abstr., **49**, 1987, 11 B 247
14. KIPSCH, D. şi FREIBERG, Forschungsh, B. **216**, 1980, p.25, Chem.Abstr., **94**, 1981, 57358 t
15. DONALDSON, ELSIE, M., Talanta, **27**, nr.10, 1980, p.779, Chem.Abstr., **94**, 1981, 40821
16. DAVYDOV, M.G., MAGERA, V.G., ERMAKOVA, A.V., şi MARKOVA, T.I., Izv. Sev. Nevk Nauchn. Tsentra Vyssh. Shk. Estestv Nauki, nr.4, 1985, p.13, Chem.Abstr., **105**, 1986, 17390 m
17. LILMA JIANYAN, Huaxue Fence, **24**, nr.4, 1988, p.247, 255, Anal.Abstr., **51**, 1989, 3 B 205
18. PASCAL, P., Nouveau traité de chimie minerale, **14**, Ed.Masson et Cie, Paris, 1959
19. KOLTHOFF, J.M., ELVING, Ph., Treatise on analytical Chemistry, **8**, Interscience Publishers, J.Wiley and Sons, New York, 1961
20. KUZ'MINA, A.I., Zavod. Lab., 50, nr.10, 1984, p.83, Chem.Abstr., **102**, 1985, 71886 d
21. NASHIVAN 'ko, L.V., SUPRUNOVICH, V.I., KONALEVA, N.A., Vopr. Khim. Technol., **72**, 1983, p.25, Chem.Abstr., **101**, 1984, 162857 r
22. *** Standards Association of Australia, Australian Standard, AS 1050., **9**, 1984, 6 Apr., 1984, Pp. 7, Anal.Abstr., **46**, 1984, 11 B 135
23. JIANG, G., Fenxi Huaxue, **12**, , nr.4, 1984, p.318, Anal.Abstr. **47**, 1985, 1 B 178
24. SESHAIAH, K., RAMADEVI, P., GANGAIAH, T., RAO, P.V.V.P., NAIDU, G.R., Acta Chim. Hung., **124**, nr.4, 1987, p.663, Anal. Abstr., **50**, 1988, 5H51
25. PANTEL, S., Anal.Chim.Acta, **203**, nr.1, 1987, p.91, Anal.Abstr., **50**, 1988, 8 B 173
26. RAMADON, R.M., MAHMOD, W.H., Microchem.J., **37**, nr.3, 1988, p.290, Anal.Abstr., **50**, 1988, 12 B 167
27. TSYGANOV, A.M., KUZNETSOV, V.V., TARASOVA, N.P., YOGODIN, G.A., ZHUKOV, A.F. şi URUSOV, YU.I., Zh.Anal.Khim., **41**, nr.12, 1986, p. 2228, Anal.Abstr., **49**, 1987, 10H 79
28. FENG, DAMING, CHEN CHENGZHI, Huaxue Xuebao, **41**, nr.4, 1983, p.371, Anal. Abstr., **45**, 1983, 6 J 145
29. MATSUSHITA, H. şi ISHIKAWA, N., Nippon Kagaku Kaishi, nr.5, 1983, p.749, Anal.Abstr., **46**, 1984, 4 B 29
30. HAHN, F.L. şi WEILER, G., Z., Analyst. Chem., **69**, 1926, p.417
31. LITEANU, C. şi HOPÂRTEAN, E., Chimie analitică cantitativă, Volumetria, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972

Intrat în redacţie : 26 III 1991

DIN ISTORIA CHIMIEI

MIRCEA D. BANCIU

Doctorul Constantin Istrati *

Este extrem de greu să cuprinzi, în limita a câtorva coloane, personalitatea şi activitatea copleşitoare a celui ce s-a numit întotdeauna, cu modestie, doctorul Constantin Istrati. El a fost mai mult decât un doctor(în medicină sau în chimie); a fost un neîntrecut dascăl, un abil şi meticulos cercetător, un excelent organizator, dar, mai presus de toate acestea, un om cinstit şi un mare patriot.

Neputând să cunosc direct omul, pentru a creiona personalitatea lui Istrati am apelat la trei categorii de surse diferite : am citit(sau recitit) cu atenţie biografiile savantului - în primul rând cea datorată profesorilor Ion Jianu şi George Vasiliu din 1964, dar şi cele ale lui C.Kiriţescu, I.Drimuş, E. Angelescu şi altele; am studiat apoi cu mare interes şi, recunosc, cu multă plăcere, lucrările ştiinţifice şi celelalte articole, cuvântări, monografii ale profesorului şi în sfârşit am parcurs locurile din Bucureşti legate de numele lui C.Istrati(nu am ajuns din păcate, la Turnu-Severin, unde există un muzeu C.Istrati). După integrarea şi suprapunerea parţială a datelor obţinute din aceste surse am reuşit să constitui un portret, desigur incomplet, al doctorului C.Istrati, portret pe care îndrăznesc totuşi să-l prezint.

Constantin Istrati vede lumina zilei la 5 septembrie 1850 în oraşul moldovean Roman. Momentul naşterii sale se situează în atmosfera politică efervescentă ce preceda Unirea Principatelor.

Familia Istrati era o veche familie răzeşească, ai cărei ultimi descedenţi ajunseseră prin destoinicie, cinste şi pregătire, să ocupe unele funcţii în administraţie. Tatăl, Ion Istrati, funcţionar de cancelarie şi apoi spătar, a luptat toată viaţa cu multiple greutăţi materiale, reuşind însă să dea copiilor săi o educaţie serioasă. Mama lui Constantin Istrati, Maria Capşa, provine tot dintr-o familie răzeşească din Roman; era o fire sensibilă, gingaşă, partizană înfocată a Unirii şi colecţionară pasionată de obiecte de artă.

În viaţa lui C. Istrati se pot enumera - cu multiple interferenţe - trei perioade relativ distincte : 1) perioada studiilor şi a preocupărilor medicale (până în 1882); 2) perioada activităţii în domeniul chimiei (1882-1913); 3) perioda 1899-1918, în care predomină preocupările politice şi administrative.

Perioada studiilor şi a preocupărilor medicale

Constantin Istrati urmează cursurile primare la Bacău şi Roman apoi, în 1864, devine elev intern al cunoscutei Academii Mihăilene din Iaşi. Ca elev dovedeşte multă înclinaţie pentru ştiinţele naturale (l-a avut pentru scurt timp profesor de chimie pe Petru Poni - mai în vârstă doar cu 9 ani decât el). Pe de altă parte, caracterul său tumultos, uneori nestăpânit, ridica multe probleme profesorilor.

După o vizită a doctorului Carol Davilla la Iaşi, tânărul de nici 19 ani îşi decide în mod limpede viitorul: va deveni medic! În acelaşi an vine la Bucureşti ca elev al celebrei Şcoli Naţionale (militare) de Medicină şi Farmacie a lui Davilla. În anul următor reuşeşte la examenul de admitere la Facultatea de Medicină, înfiinţată exact în acel an.

Confruntat cu dificultăţi financiare se angajează în 1871 ca subchirurg militar, apoi - deşi încă student - funcţionează şi ca asistent al laboratorului de chimie al Facultăţii de Medicină (laborator afiliat catedrei lui C.Davilla şi condus de dr.Alfred Bernath). În paralel cu aceste solicitante ocupaţii zilnice, Istrati găseşte timp, resurse morale şi intelectuale, pentru a se înscrie şi ca student al Facultăţii de Ştiinţe din Universitatea Bucureşti.

Dotat cu o putere neobişnuită de muncă, cu o imensă capacitate de asimilare a cunoştinţelor, reuşeşte prin concurs să devină medic extern (1873) şi apoi medic intern de spital (1875). În paralel este şi preşedintele Societăţii Studenţilor în Medicină.

* Cuvântare ţinută în cadrul simpozionului "Primii chimişti la Academia Română" (26 aprilie 1991)

Prof.dr.ing. MIRCEA D. BANCIU, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

În primăvara anului 1877 îşi susţine teza de doctorat, cu o temă de igienă: "Despre depărtarea cadavrelor", în faţa unei comisii din care făceau parte profesorii Carol Davilla şi Iacob Felix - devenind doctor în medicină.

Conştiinţa şi patriotismul tânărului doctor îl îndeamnă să plece, imediat după susţinerea doctoratului pe câmpurile de război din Bulgaria. Participă activ - ca medic militar - în luptele de la Griviţa şi Muselim-Selo, realizează acte de eroism în salvarea răniţilor, iar la întoarcerea în ţară se îmbolnăveşte şi el de tifos exantematic. Pentru comportarea sa în război a fost distins cu decoraţii militare româneşti(Virtutea Militară de aur), ruseşti (Sfânta Ana) şi chiar turceşti (Medjidia).

Cariera medicală a lui C. Istrati se dezvoltă vertiginos, este succesiv: medic secundar al spitalelor civile (1878), creatorul stabilimentului hidroterapic de la Sinaia, secretar al Societăţii Ştiinţelor Medicale din Bucureşti (1879), profesor de igienă la gimnaziul Mihai Bravu, titularul (fără retribuţie) al cursului de medicină judiciară, profesor suplinitor (1880) şi apoi profesor definitiv (1881) - prin concurs - la Catedra Chimie Organică a Şcolii Superioare de Farmacie.

Cele 24 lucrări originale din domeniul igienei şi medicinei apar între 1876-1911 şi au, toate, ca unic autor pe C.Istrati. Principalele tematici se referă la hidroterapie, medicină legală şi socială. În afara problemelor de strictă specialitate, în aceste lucrări se discută multiple probleme sociale. În acest sens cartea sa : "O pagină din istoria contemporană a României din punctul de vedere medical, economic şi naţional" (1880;449 pag.)- descriind concret relaţia condiţiilor de viaţă cu situaţia socială şi sanitară a românilor - a rămas o lucrare de referinţă.

După 1882, deşi dedicat în special chimiei, Istrati continuă să aibă şi preocupări medicale. Astfel, în 1885 ocupă - prin concurs - postul de profesor la Catedra de Chimie Medicală a Facultăţii de Medicină (reprezentată până atunci de C. Davilla).

În aceeaşi perioadă îl găsim pe tânărul doctor Istrati ca membru al Consiliului Sanitar Superior, administrator (pentru aproape 20 de ani) al Aşezămintelor Brâncoveneşti şi membru de onoare al Societăţii Farmaceutice.

Credem că nu greşim afirmând că însufleţita şi benefica activitate medicală şi didactică adr. C. Istrati se poate compara doar cu cea a dr. Carol Davilla.

Pentru impresionantele sale realizări pe tărâm medical dr. Istrati a fost desemnat membru corespondent atât al Academiei de Medicină din Paris cât şi al Academiei de Ştiinţe din Paris (1901).

Perioada preocupărilor chimice

Aminteam mai înainte că după 1882 C.Istrati renunţă la frumoasa sa carieră medicală, consacrându-se chimiei. Motivaţia lui, exprimată o dată în mod lapidar, a fost aceea că domeniul chimiei îi oferă "un câmp mai liber şi un orizont mai larg". Cred că o motivaţie mai adâncă putem afla dacă înţelegem modul în care vedea C.Istrati chimia în general, chimia organică în special. Astfel, în cursul său de deschidere din 1888 spunea : "Chimia organică, domnilor, e cea mai frumoasă parte a chimiei, este idealul în ştiinţe; ea a dat în mare parte cheia dezlegării fenomenelor vieţii vegetale şi animale; ea a transformat industria şi ne procură corpi de o importanţă excepţională şi de o utilitate zilnică. Cel ce cultivă chimia organică e ca un zeu creator; elementele în mâna lui servesc a alcătui corpi organici care n-au existat niciodată în univers .....Poezia, fruct al celei mai largi imaginaţii, îşi are o soră în chimia organică; prima produce fiinţe fantastice, chimia organică, din contră, vede, pipăie, caracterizează şi foarte adesea se serveşte de creaţiunile sale tot atât de fantastice. În chimia organică furtunile imaginaţiei neţărmurite se unesc cu seninătatea observaţiei şi a experimentării; pentru a concepe, a produce şi a da mijloace noi omenirii".

Privind astfel chimia şi fiind convins că "încă puţin, şi poate, un soare mai cu afinitate pentru cele chimice va răsări şi la noi" doctorul C.Istrati începe studiul acestei ştiinţe. Cu tenacitatea, puterea de muncă şi ambiţia ce-l caracterizau, nu ne mirăm că în 1882 pleacă la Paris fără bursă şi după doar 7 luni trece examenul de licenţă în fizico-chimice (cu un efort uriaş pentru înţelegerea matematicii pe care până atunci nu o aprofundase). În următorii ani lucrează în laboratoarele celebrului Charles Adolphe Wurtz (care însă moare în 1884) sub îndrumarea lui Paul Schutzemberger şi a marelui Charles Friedel(cel al cărui nume s-a legat apoi de cel al lui J.M. Crafts în binecunoscutele reacţii ale inelelor aromatice). În această perioadă devine membru al Societăţilor de Chimie din Paris şi Berlin, iar în 1885 susţine cel de al doilea doctorat, în chimie, cu teza "Asupra etilbenzinelor chlorate (etilbenzenilor cloruraţi - am spune astăzi) şi asupra unor observaţii relative la punctele de fierbere in seria aromatică" (realizată sub conducerea lui Ch. Friedel).

Cu acest frumos palmares se întoarce în ţară unde ocupă (printr-un nou concurs - al câtelea oare?) primul post de profesor de Chimie Organică la Facultatea de Ştiinţe (1887). Tânărul profesor, "înalt", bine legat, masiv, dominând cu statura şi cu privirea, cu gestul imperativ, exprimându-se cu autoritate, cu debit verbal abundent", îmbrăcat cu redingotă neagră şi cu cravată albă, îşi captiva şi mobiliza studenţii şi colaboratorii. Dintre aceştia amintim pe Lazăr Edeleanu (celebrul inventator al procedeului de extracţie a hidrocarburilor aromatice din petrol), pe Alexandru Zaharia(care, după o specializare la Berlin, va fi primul profesor de chimie agricolă din Bucureşti), Ostrogovich şi Ion Tănăsescu (care vor deveni profesori la Cluj), Ştefan Minovici şi Eugen Angelescu (deveniţi urmaşi ai săi la Catedra de Chimie Organică) s.a.

Începând din 1898 C.Istrati este decanul Facultăţii de Ştiinţe. Cine citeşte "Darea de seamă despre serbarea oficială a deschiderii cursurilor" îşi face uşor o idee despre munca neobosită a Decanului, despre realizările şi opţiunile sale. Ordinea desăvârşită a ideilor, a modului de exprimare, conciziunea şi profunzime a numeroaselor tabele cu explicaţii ne aduc aminte de stilul celui care a fost mulţi ani mai târziu Decanul Facultăţii de Chimie Industrială din Bucureşti, regretatul academician Emilian Bratu.

Sunt semnificative, cred eu, şi ideile lui C.Istrati asupra menirii profesorului; "cea mai mare onoare ce se poate face unui profesor este de a fi considerat de către studenţi ca un coleg al lor.....Profesorul şi studentul sunt ca două centre de lumină şi căldură, care, puse la fiecare focar al oglindelor concave ale şcoalei, se încălzesc şi se luminează natural; suprimaţi pe unul şi celălalt va trimite inutil în vânt energia sa, oricât ar fi ea de neţărmurită".

"Cunoştinţele profunde, - continua Istrati - convingerea, focul şi zelul ce va pune profesorul pentru a face cunoscute părţile frumoase ale ramurii ştiinţifice ce cultivă vor fermeca şi atrage tinerele generaţii, cu deosebire în ramurile acelea ale cunoştinţelor omeneşti, unde frumosul şi utilul merg împreună. Şi în această privinţă, chimia le întrece pe toate. Ea este poezia ştiinţelor pozitive, ea face pe om creator, ea a reformat omenirea şi a transformat planeta noastră".

Timpul nu ne permite să prezentăm aici mai în detaliu imensa muncă a lui Istrati în cadrul Societăţii de Ştiinţe Fizice (înfiinţată prin strădaniile sale în 1890) şi devenită prin extinderi succesive "Societatea Română de Ştiinţe" (1930) al cărui secretar perpetuu a fost el timp de 25 de ani. Este poate suficient dacă amintim doar că în limbajul curent menţionata Societate era numită "Societatea lui Istrati".

Tot Istrati este întemeietorul "Asociaţiei române pentru înaintarea ştiinţelor" (1902), organism ştiinţific multidisciplinar, reunind într-un fel, fără a desfiinţa, societăţile ştiinţifice unidisciplinare.

Cele 100 lucrări ştiinţifice ale dr. C. Istrati din domeniul chimiei sunt publicate în limbile franceză şi română, în special în buletinul societăţii amintite şi în "Bulletin de la Société Chimique de Paris". În toate aceste lucrări Istrati este prim-autor, iar în 76 dintre ele este unicul autor.

Cele mai importante domenii şi realizări sunt :

1. *Studiul compuşilor organici aromatici* ; Se investighează benzenii halogenaţi şi alchilbenzenii halogenaţi - în special din punctul de vedere al reactivităţii lor faţă de acizii minerali concentraţi. Astfel, Istrati arată că hexaclorobenzenul tratat cu HNO_3/H_2SO_4 concentraţi conduce - contrar afirmaţiilor din literatură - la tetraclorobenzochinonă (cloranil); se subliniază de asemenea că halogenobenzenii se pot izomeriza sub influenţa acizilor. Numeroase lucrări descriu iodurarea aromatică şi în special compuşii ioduraţi aromatici, Istrati propunând o metodă nouă, generală de iodurare aromatică cu iod elementar şi acid sulfuric concentrat şi studiază de asemenea heterociclii ioduraţi (chinoline). În ultimele sale lucrări abordează studiul oxidării anilinei cu oxigen din aer.

2. *Studiul "franceinelor"*; tratând cantităţi mari (sute de grame/şarjă) de benzeni policloruraţi cu acid sulfuric concentrat la reflux, timp îndelungat (30 zile/8 ore zilnic), Istrati obţine în mod neaşteptat ("serendipitous" am spune astăzi) mici cantităţi de compuşi coloraţi (roşii) cu structură complexă pe care îi denumeşte "franceine" (in onoarea Franţei). Deşi reacţii analoage fuseseră efectuate "în mic" de Mitscherlich, Beilstein, Kurbatob, aceştia obţinuseră doar produşii normali de sulfonare, compuşii coloraţi fiind probabil consideraţi drept"impurităţi". Acest rezultat îl va face pe Istrati să afirme : ... "convingerea mea este că nu există impurităţi în chimia organică sintetică; ceea ce în genere numim impurităţi nu sunt decât rezultatul reacţiunilor neprevăzute de noi şi adeseori de o importanţă cu mult mai mare decât a corpului ce căutăm"

Cât de multă dreptate a avut Istrati în această afirmaţie rezultă şi prin prisma unor rezultate recente: prima preparare a unui eter macrociclic de către Pedersen în 1967 a fost tot întâmplătoare, compusul dibenzo/18/coroană-6 rezultând cu randament 0,4% în reacţia unui eter al pirocatechinei cu bis(beta-cloroetil) eter; este bine ştiut că dezvoltarea chimiei eterilor coroană şi interesantele lor aplicaţii au condus la Premiul Nobel acordat în 1987 lui Pedersen, Cram şi Lehn.

3. *Studii asupra produşilor naturali.* Istrati s-a preocupat de studiul petrolului românesc, în special prin investigarea petrolului lampant şi a păcurilor şi elaborează o nouă metodă de purificare a parafinei (prin dizolvare în cloroform şi tratare cu etanol). Într-un studiu al acţiunii H_2SO_4 concentrat asupra parafinelor din ozocherita românească ("moldavita") observă formarea de compuşi aromatici (de exemplu obţinerea de acid toluensulfonic pornind de la metil-hexan şi H_2SO_4) dovedind astfel procese intermediare de ciclizare şi dehidrogenare.

Alte lucrări ale lui Istrati şi colaboratorii săi se referă la studiul compoziţiei sării geme din România şi din alte ţări, a chihlimbarului românesc ("romanita"), a plutei, din care separă cerina şi "friedelina" (numită astfel în onoarea lui Friedel), a camforului (demonstrând corectitudinea formulei ciclice a lui Bredt) ş.a.

4. *Studii de produşi alimentari*, de exemplu a vinului artificial din ulm, a ţuicii din boz, a brăgii; se propune o metodă calorimetrică foarte sensibilă de dozare a aldehidelor din alcooli.

5. *Biografii ale unor mari savanţi* de exemplu: C. Davilla, A.Bechamp, A.L.Lavoisier, St. Micle, A.Marin, Em. Bacaloglu, A. Kekule, P.Poni, L. Henry.

6. *Nomenclatura chimiei organice.* În acest domeniu se includ mai multe lucrări, începând cu materialele Congreselor Internaţionale de la Paris (1889) şi Geneva (1892) la care Istrati a fost reprezentantul României. El a propus de exemplu precizarea poziţiei unui substituent din catenă prin cifre arabe (în locul literelor greceşti). Lucrările de nomenclatură ale profesorului Istrati culminează cu monumentala sa carte "Studiu relativ la o nomenclatură generală în chimia organică, bazat pe o clasificare raţională a acestei părţi a chimiei" - apărută în 1913 într-un volum ce însumează nu mai puţin de 1224 pag. Interesul şi importanţa specială ale acestei lucrări rezultă atât din încercarea de uniformizare logică, printr-un minim de principii generale ale nomenclaturii (desigur multe denumiri sunt astăzi vetuste) dar şi din propunerea unei clasificări logice a compuşilor organici, începând cu hidrocarburile şi continuând cu derivaţii funcţionali. Este de prisos să amintim că această carte, prezentând, cum spunea Istrati"limba vorbită a chimiei", a fost mult elogiată în ţară şi în străinătate (de exemplu de Graebe, Grignard, Crosley, Haller s.a.).

7. *Manuale.* În 1891 apare prima ediţie din "Curs elementar de chimie", lucrare de căpătâi în pregătirea elevilor din ţară, dar şi din străinătate, pentru peste 45 de ani. Cartea, premiată de Academia Română, a fost retipărită în 17 ediţii succesive până în 1936 (începând din 1908, ed.VI, în colaborare cu profesorul G.G. Longinescu). Ea a fost tradusă în franceză şi în spaniolă. Sunt numeroase dovezile scrise de apreciere din partrea marilor chimişti ai epocii a acestui manual (Ch.Friedel, L.Henry, A, W. v. Hoffmann, F. Beilstein s.a.). Este imposibil să nu fii captivat şi impresionat - chiar şi azi - de bogăţia extremă a materialului, exprimat în cuvinte puţine, dar foarte clare, de nenumăratele desene, schiţe, fotografii, de inovaţia introducerii unor notiţe biografice însoţite de fotografiile marilor chimişti.

Alături de această operă magistrală, Istrati a mai scris şi o chimie populară, noţiuni elementare de chimie, dar şi un "Traité de chimie organiqué pour l'enseignement supérieur" vol. I (Hydrocarbures), 1900, (manuscris pierdut).

Frumoasa, complexa şi laborioasa activitate ştiinţifică a doctorului Istrati va conduce la alegerea sa în 1889 ca membru corespondent şi în 1899 ca membru titular al Academiei Române. Discursul său de recepţie ţinut în 1902, se referă la "Activitatea ştiinţifică a lui Ion Ghika". În 1907 C. Istrati este ales vicepreşedinte, iar în 1913 preşedintele Academiei Române. Printre numeroasele activităţi legate de aceste înalte funcţii amintim amenajarea unui local corespunzător al Bibliotecii Academiei, iniţiativa achiziţionării de către Academie a casei de la Mirceşti a lui Vasile Alecsandri s.a.

Activitatea politică şi administrativă

Alături de multiplele preocupări ştiinţifice şi organizatoric-administrative, C. Istrati devine, în special spre hotarul secolelor 19/20, o importantă figură politică cu orientare conservatoare-junimistă şi apoi conservatoare-democrată (în tinereţe avusese idei socialiste de nuanţă narodnică). După ce fusese inspector general al învăţământului secundar (1892) şi apoi al învăţământului superior (1893), devine locţiitor de secretar general în Ministerul Cultelor şi Instrucţiunii. În anii următori Istrati a fost pentru scurt timp, de trei ori ministru în cabinete conservatoare şi odată (1916) în guvernul de coaliţie de la Iaşi. A fost de asemenea senator, vicepreşedinte al Senatului, Comisarul General pentru expoziţia Generală Română din 1906, primar al Capitalei (1912, 1913).

Răscoala ţărănească din 1907 şi înăbuşirea ei în sânge îi produc o gravă criză morală, în urma căreia se retrage (temporar) din politică.

Apropierea primului război mondial îl face pe Istrati să-şi manifeste deschis simpatia faţă de Franţa şi aliaţii săi; în 1915 participă la Paris la conferinţa "Uniunea Latină", iar în 1917 părăsind guvernul, se îndreaptă din nou spre Paris, pentru o campanie pro-România. Din păcate, acolo, departe de ţară, viaţa i se curmă la 30 ianuarie 1918, la 68 de ani. Cel care se născuse înainte de Unirea Principatelor murea, precum Coşbuc şi Delavrancea, înainte de a putea vedea cu ochii Marea Unire din 1918.

Dar, tot ce am arătat până aici nu epuizează nici pe departe multiplele preocupări şi realizări ale doctorului Istrati. Nu avem timp să prezentăm activitatea sa febrilă de propovăduitor al culturii şi istoriei noastre, realizată de exemplu prin savante lucrări biografice (T.Aman, N.Densuşianu, I. Ghika), de arhitectură (Biserica şi Podul din Borzeşti, bisericile lui Ştefan cel Mare, Culele Româneşti), istorie (România în latinitate, România - trecutul, prezentul şi viitorul; Din trecutul nostru: una sută ani de când G.Asachi s-a dus la Roma), etnografie (Câteva cuvinte relativ la cele ce am voit să fac sau am făcut pentru muzeele noastre).

Nu avem timp, din păcate, să ne aplecăm mai mult nici asupra vieţii personale şi familiale a doctorului Istrati, sau asupra prieteniei sale cu mari personalităţi culturale şi ştiinţifice cum ar fi : Haşdeu şi Grigorescu (pe care i-a vegheat şi în ultimele lor ceasuri, în 1907, la Câmpina), Petru Poni, Toma Ionescu, Mina Minovici, Gheorghe Marinescu, Constantin Levaditi (ajuns ulterior ginerele său), Gogu Constantinescu, Spiru Haret şi mulţi alţii.

Dacă Buffon a avut dreptate afirmând : "Le style c'est l'homme même", credem că în cazul dr. Istrati complexitatea personalităţii sale rezultă foarte pregnant şi prin analiza stilului lucrărilor sale. Putem descifra astfel cu uşurinţă cel puţin patru stiluri diferite : 1) cel apropiat, riguros, plin de informaţii, totuşi foarte captivant - în manualul de liceu; 2) cel cu formulare detaliată, concretă, clară, dovedind multă probitate şi largi cunoştinţe ştiinţifice - în lucrările originale redactate "in extenso"; 3) stilul telegrafic, ultra concentrat, bazat în special pe cifre, formule şi tabele - în notele ştiinţifice sau în rapoartele sale ca Decan; 4) stilul colorat, chiar poetic, vesel, alteori trist, dar mereu logic şi clar, bogat în idei - în discursurile sale. Suprapunând aceste stiluri vom da peste expresia temperamentului doctorului Istrati dar şi peste cea a epocii în care el a creat!

Şi dacă cineva ar dori să facă un mic periplu în Bucureşti pe urmele lui C. Istrati i-aş recomanda să vadă : 1) casa sa din Str. George Enescu nr.11A; 2) Colecţiile Bibliotecii Academiei şi ale Bibliotecii Facultăţilor de Chimie - pentru lucrările sale; 3) Parcul Libertăţii (Carol I) - creaţie a lui C.Istrati în care se pot admira: statuia lui Istrati (realizată de sculptorul Oscar Späthe în 1928); Arenele Romane; primul pod de beton armat "Podul peste vid", construit în 1906 de inginerul Gogu Constantinescu (creatorul sonicităţii), biserica "Cuţitul de Argint" - copie din 1906 a bisericii Sf. Nicolae Domnesc - construită de Ştefan cel Mare la Iaşi, Muzeul Tehnicii, "D.Leonida", "Gigantul" lui Paciurea din 1906 şi altele.

În sfârşit, vizitatorul poate să depună o floare la mormântul doctorului Istrati din cimitirul Bellu (fig. 73), străjuit de un bust datorat sculptorului Rafaello Romanelli - mormânt situat în imediata vecinătate a locului în care se odihnesc alţi doi corifei ai ştiinţei şi culturii româneşti : Spiru Haret şi Costin Neniţescu.

Încheiem cu un fragment dintr-un gând filozofic al doctorului Istrati : ....."O moleculă de apă din sângele nostru poate fi dusă de vânturi spre a cădea în rouă pe piscurile Carpaţilor, pe care cresc imaculate florile reginei; luată de o rază a soarelui ea va fi înălţată în senin, va putea fi dusă spre a alcătui ploile binefăcătoare, apa adâncurilor oceanelor sau a izvorului tainic şi răcoritor. Perpetuă schimbare, perpetuă mişcare, necontenită viaţă, necontenită transformare".

Intrat în redacţie : 29 VI 1993

Biotehnologie

Fosile biochimice IV

În definirea noţiunii de fosilă biochimică, atunci când ne referim la un anumit compus (căci termenul poate fi aplicat egal de bine şi unui anumit mecanism de reacţie şi unui anumit metabolism etc.) există posibilitatea să se aibă în vedere sau modul (fosil) în care acel compus a fost sintetizat, sau interferenţa neobişnuită a două metabolisme particulare (în general vechi) sau pur şi simplu ambele situaţii atunci când acestea se întâlnesc împreună.

În cele ce urmează vom încerca să prezentăm mai întâi o serie de compuşi interesanţi prin tipul de sinteză din care ei rezultă. Ceva mai înainte am dedicat preocupările noastre modului de formare a structurilor aromatice (preponderent benzenice) extinzând apoi aria precupărilor noastre asupra derivaţilor naftalinici, antracenici-fenantrenici etc. Am arătat cu acel prilej că nucleul benzenic putea proveni în principiu din trei tipuri de biosinteze: a) biosinteza amino-acidică(prin intermediari glucidici în ciclul aromatic al acizilor carboxilici); b) biosinteza glucidică (autocondensativă, care pornea de la aldohexoze); c) biosinteza acetică(o condensare trimoleculară ciclizantă a CH_3-CO-S-CoA).

Asupra biosintezei aminoacidice am insisitat la vremea cuvenită subliniind existenţa unui "sens fizic" al procesului aromatizării [1]. Insistenţele noastre şi-au găsit motivaţia în caracterul arhaic al aspectelor informaţionale ale procesului. În privinţa biosintezei glucidice am atras atenţia asupra existenţei unor dovezi indirecte ca şi asupra caracterului paricular al procesului. Această sinteză are o importanţă limitată strict la sinteza nucleului benzenic şi comportă o autocondensare ciclizantă, care poate fi privită drept o cale foarte specializată şi poate caracteristică doar regnului vegetal. În fine, cea de a treia cale, credem că întruneşte două calităţi deosebit de importante: aceea de a fi foarte veche şi aceea de a permite aplicaţii foarte generale. Aşa cum remarcam ceva mai de mult [2] o anumită secvenţă a ciclului Krebs al acizilor tricarboxilici este preluată din secvenţa de reacţii ale spirei Lynen. Acest fapt impune concluzia că ciclul Krebs este în raport cu spira Lynen o cale metabolică derivată, deci mai recentă (şi evident diversificată în vederea servirii unei noi finalităţi metabolice). De altfel existenţa ciclului glioxilatului pare a sugera tocmai existenţa unei perioade pentru căutarea unei căi metabolice adecvate, dar care căutare menţine şi ea mijloace de reacţie strâns înrudite cu spira Lynen. Aceste fenomene dovedesc două fapte importante : a) spira Lynen era o entitate bine definită la data apariţiei ciclului Krebs; b) biosistemele au putut disocia modelul de reacţie în procesele constitutive astfel încât să se aducă substraturilor modificările necesitate de noile scopuri, fără a se altera caracterul general al proceselor. Cu alte cuvinte au fost operate modificări minore ale specificităţii de substrat ale enzimelor implicate în respectivele procese. Existenţa spirei Lynen în forma sa actuală nu trebuie însă nici o clipă să ne îndepărteze de la ideea că ea ar fi rezultatul unui proces evolutiv sau că acest proces ar fi încetat în prezent (chiar dacă observarea lui ar fi, poate, mai dificilă azi). Acest adevăr axiomatic impune cu necesitate ideea că în spatele acestui model atât de evoluat, materializat prin existenţa unui sistem polienzimatic condensat, există o cale în lungul căreia pot fi regăsite procesele componente în cadrul practicii diferitelor sinteze. Regăsirea lor însă nu ar fi posibilă dacă ele nu ar asigura unele avantaje biosintetice pe care evoluţia să nu le fi putut abandona din consideraţiuni practice. Regăsirea unor asemenea secvenţe de reacţie, care să anticipeze formarea spirei Lynen, ar echivala deci cu identificarea unor fosile biochimice rezultate dintr-un mecanism biochimic fosil menţinut din felurite motive de eficienţă metabolică. Desigur practicarea unor etape ale spirei Lynen este dovedită şi nu mai merită discuţii [3,4]. Ceea ce este cu adevărat interesant este să se identifice acei compuşi naturali în care aceste procese sunt vizibile din punct de vedere al biosintezei şi să se evidenţieze legătura cu secvenţa Lynen.

În acest sens am conceput un sistem de corelare foarte simplu, pe care l-am denumit codul (sau formula) Lynen(C.L.), iar în privinţa evidenţierii grafice a desfăşurării procesului introducem linia de sinteză (L.S) o săgeată curbă (marcată prin linie continuă), care indică drumul condensării şi linia delimitării unităţilor (L.D.U.) care este o linie punctată, care secţionează legăturile formate între unităţile acetil (mai rar propionil). Codul Lynen porneşte de la faptul că în spira Lynen există un ciclu de 4 reacţii, prin a cărui repetare se produce elongaţia catenei alchilice. Aceste procese sunt: condensarea cu formarea unei structuri ceto-carboxilice ca în exemplul :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}S\text{-}CoA + CH_3\text{-}CO\text{-}S\text{-}CoA \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}CoA + HS\text{-}CoA.$$

Această reacţie are numărul 1. Apoi urmează reacţia de reducere a grupei $>CO$ la $>CH\text{-}OH$ adică :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}SCoA + NADPH \cdot H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}S\text{-}CoA + NADP^+$$

Această reacţie are numărul 2. Acestei reduceri îi urmează un proces de eliminarea apei prin care se formează un acid carboxilic α,β nesaturat (izomer trans), conform procesului :

$$CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}S\text{-}CoA \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}S\text{-}CoA + H_2O$$

Acest proces are numărul 3. În fine urmează procesul conversiei acidului nesaturat în acid saturat conform reacţiei :

CH_3-CH=CH-CO-SCoA + FMN · H_2 →

→CH_3-CH_2-CH_2-CO-S-CoA + FMN.

Acesta este ultimul proces şi poartă numărul 4. În cazul sintezei acizilor graşi aceste procese au devenit inseparabile, enzimele care catalizează producerea reacţiilor 1,2,3 şi 4 (notate cu E_1,E_2, E_3 şi E_4) sunt fixate la o structură proteică în care ele sunt imobilizate exact în ordinea : E_1,E_2,E_3,E_4, astfel încât produsul de reacţie al uneia devine automat substratul celei care urmează, iar la sfârşitul ciclului, substratul este în mod automat redrocedat enzimei E_1, astfel încât el va parcurge un nou stadiu de elongare a catenei alchilice. Acesta este modelul final al evoluţiei sistemului polienzimatic de sinteză a catenelor alchilice. Etapa decisivă a fost desigur fixarea celor 4 enzime la acea proteină ordonatoare prin care s-a realizat marele salt informaţional prin care s-a materializat unitatea acestei secvenţialităţi de reacţie. Totuşi până la acest moment cele 4 enzime au acţionat în mod separat(fizic vorbind, adică neavând o vecinătate materială imediată) produsul de reacţie al uneia "căutând" în sucul celular următoarea enzimă căreia îi era compatibil ca substrat. Deci unitatea căii metabolice se realizează numai prin compatibilitatea substratului cu situsul catalitic. Există însă în aceste condiţiuni şi posibilitatea ca această căutare nu numai să dureze mult, dar şi să nu îşi atingă ţinta, produsul pierzându-se pe drum. Dar exista de asemenea posibilitatea (cel puţin teoretică) de a se produce alunecarea produsului unei anumite reacţii(dintre cele 4 menţionate) spre alte direcţii de sinteză. Alunecarea în direcţii aberante nu formează (pentru moment) preocuparea noastă. În schimb alunecarea dirijată spre edificarea unor structuri diferite de cea n-alchilică este interesantă. Cu atât mai interesantă cu cât este vorba de practicarea celor patru reacţii numai în mod Lynen, adică numai secvenţial. În acest sens există următoarele posibilităţi de reacţie : 1:1, 2:1,2,3 şi 1,2,3,4. Cu alte cuvinte au loc sinteze prin succesiuni incomplete de spire Lynen. Această situaţie ridică două tipuri de probleme : a) existenţa în biosisteme a conceptului (a unităţii de secvenţă) a spirei integră (practicată sau nu, aceasta este altceva) ; b) existenţa unei secvenţializări a acestor spire Lynen incomplete (un proces informaţional de o importanţă excepţională şi totodată un mod fosil de practică a procesului biosintetic Lynen). Această secvenţă a secvenţelor incomplete reprezintă de fapt codul Lynen. El constă în notarea succesivă a numărului ultimei reacţii a spirelor în sensul desfăşurării procesului de elongaţie (aşa cum este el descris de linia de sinteză). Pentru un proces Lynen normal C.L. ar fi exprimat astfel: C.L.→ 4/4/.....4/0/ în care ultima cifră este O deoarece la acea unitate procesul se întrerupe. În reprezentările noastre grafice linia delimitării unităţilor evidenţiază felul în care unităţile au fost legate prin procesul sintezei. În aceste reprezentări există şi o numerotare a acestor unităţi prin care se evidenţiază adaosul lor succesiv în lungul şi în sensul L.S. De asemenea C.L. mai conţine deasupra unor cifre şi săgeţi deasupra cărora sunt literele E (enolizare) prin care se arată că grupele CO au suferit un proces de enolizare. Această enolizare poate avea acelaşi sens cu săgeata L.S. (şi atunci ele au vârful la dreapta) sau sens invers faţă de săgeata care descrie L.S. (şi atunci ele au vârful la stânga). În cazurile când deasupra săgeţii nu este litera E, este vorba de legătura dublă provenită dintr-o reacţie 3, în care legătura dublă se orientează invers faţă de L. S. (prin izomerizare). Atunci când la sinteză participă unităţi C_3, bara care urmează cifrei are acest indice. Condensarea grupelor $>CO$ cu grupe $>CH_2$ (sau $=C<^{OH}$ cu grupe $>CH$) se reprezintă prin săgeţi curbe care pleacă de la componenta carbonilică şi au vârful spre componenta metilenică. Dacă de la aceeaşi grupă se produc două condensări (în cazul grupelor - COOH) atunci cele două săgeţi curbe pornesc din acelaşi punct, fiecare înţepând cu vârful componenta metilenică pe care o leagă prin condensare. Când o unitate binară (-CH_2-CO-, CH_2-COOH, -CH_2-CH-, -CH=CH- etc.) suferă un proces necaracteristic secvenţei Lynen cum ar fi o decarboxilare sau o hidrogenare sau dehidrogenare, bara care urmează cifrei spirei în cauză primeşte indicele -CO_2, +H_2 sau respectiv -H_2. În acest fel prin C.L. se poate reprezenta în mod sintetic felul în care a decurs o anumită sinteză. Totodată se pune în evidenţă şi existenţa unei categorii foarte particulare de sinteze Lynen, care de fapt au premers actualul sistem sintetic polienzimatic bazat pe principiul existenţei protomerilor. Este vorba de fapt de un sistem de mecanisme de reacţie de un tip arhaic (fosil) şi despre adevărate fosile biochimice. Acestea sunt prezentate în figura 1 în are din considerente de facilitate grafică şi sistematică am procedat la o anumită selecţie a compuşilor.

Prin urmare, în ordinea prezentării lor, în figura 1 se găsesc următorii compuşi : (I), metil-xantoxilina, izolată din tuberculi de *Leycoris radiata*; (II), eugenonă, izolată din uleiul eteric de *Eugenia caryophyllata*; (III), musizină, izolată din lemnul de *Maesopsis eminii*;(IV), fonsecină, produsă de *Aspergillus fonsecus*; (V), rubrofusarină, produsă de Fusarium culmorum; (VI), flavospertona, produsă de *Aspergillus niger*; (VII), eleuterol, izolat din tuberculii de Eleuterine bulbosa; (VIII), cefalocromină, produsă de genul Cephalosporium (şi evident monomerul (VIII') din care acesta provine). Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă din examinarea formulelor structurale ale acestor compuşi, ei sunt fără excepţie acetil- sau diacetil- derivaţi ai benzenului sau naftalinei. Unii cum sunt compuşii (I), (II) şi (III) sunt derivaţi mono- sau di-acetilici în care structura grupei acetil se recunoaşte fără nici un efort. Aceşti compuşi sunt acetil-benzenici şi acetil-naftalinici propriu-zişi. Compuşii(I) şi (II) formează chiar o serie omoloagă în care se observă că raţia de omologie este -CH_2-CO-. Din economie de spaţiu nu am mai introdus şi termenul zero (cel lipsit de catenă acetilică).În privinţa termenului (III) care este un compus acetil naftalinic facem precizarea că gruparea-CH_3, din

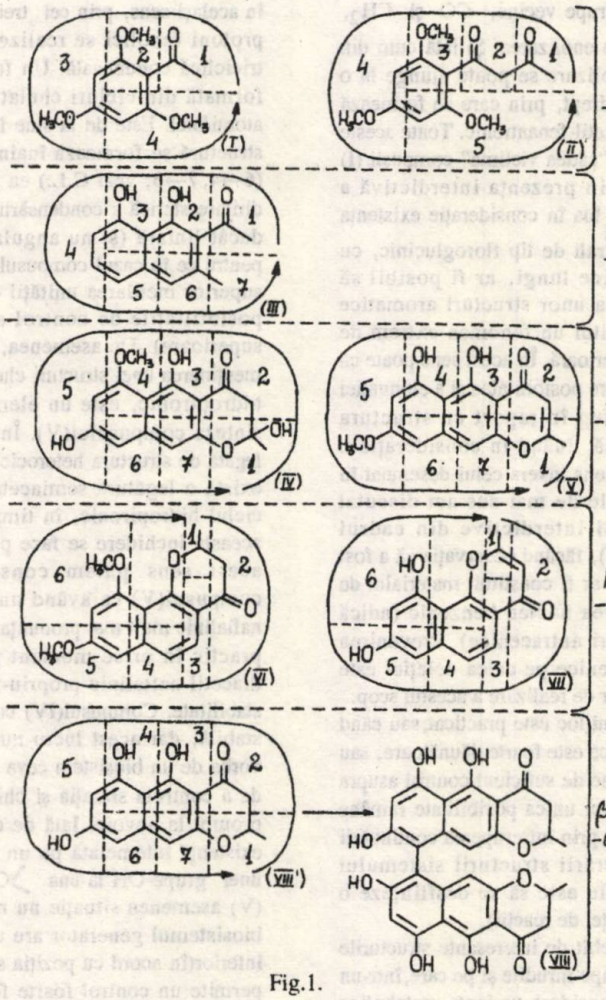


Fig.1.

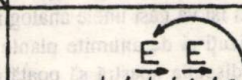
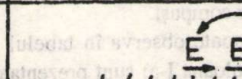
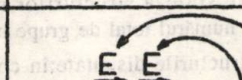
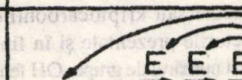
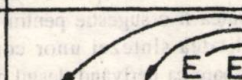
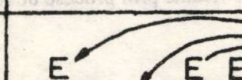
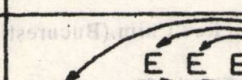
poziţia orto în raport cu gruparea CH_3-CO-, este urmaşa unei grupări HOOC-CH_2-, care a suferit un proces decarboxilativ, care ar putea avea şi el o semnificaţie interdictivă, constând în faptul că gruparea -COOH ar fi exact partea care lipseşte pentru formarea unei structuri antracenice. O asemenea formare ar putea avea loc prin eliminarea grupei -OH carboxilice cu unul dintre atomii de H ai grupei -CO-CH_3. Inutil să precizăm faptul că aceşti atomi sunt activaţi de vecinătatea grupei CO, iar cel eliminat va pleca sub formă de CoA-SH. De fapt, aşa cum reiese şi din respectivele lor C.L. compuşii (I) şi (II) ar putea fi consideraţi ca rezultatul unei condensări ciclizante şi a trei enolizări (cuplate cu trei metilări) care ar fi pornit de la un compus tetra- şi respectiv pentaacetilic. Aceştia ar avea formulele: CH_3-CO-$(CH_2$-$CO)_2$-CH_2-COOH şi CH_3-CO-$(CH_2$-$CO)_3$-CH_2-COOH. Dacă aceste metilări sunt anterioare sau ulterioare crotonizării hexaciclizante, acest lucru nu ni se pare esenţial pentru ceea ce discutăm (şi care poate fi oricum stabilit ulterior). Ceea ce dorim să subliniem în mod special este faptul că se recurge la procesul arhaic al metilării şi de asemenea această metilare este un proces net interdictiv pentru cele două poziţii orto în raport cu catenele acetilice. Astfel, dacă pentru compusul (II) o singură grupă - CH_3 deblochează o grupă -OH ortopoziţionată în raport cu catena diacetilică, atunci acea grupă OH va putea fi eliminată cu un atom de H de la grupa -CH_3 "finală" a catenei laterale. Enolizarea celor două grupe CO în aceste condiţiuni nu mai reprezintă decât o chestiune minoră pentru stabilirea rapidă a configuraţiei naftalinice finale. În cazul compusului (I) situaţia se complică numai aparent prin existenţa a două posibilităţi, căci este vorba în realitate despre două drumuri de reacţie dintre cele mai simple. Astfel în primul caz grupa —CO-CH_3 ar putea să devină cu multă uşurinţă grupa -CO-CH_2-CO-CH_3 şi în această situaţie problema se va reduce la cele discutate pentru formula (II). În cel de al doilea caz, situaţia s-ar putea prezenta încă şi mai simplu : atom de H al grupei CH_3-CO- s-ar elimina cu o grupare -OH de la celălalt nucleu, iar atomul de H din poziţia orto faţă de gruparea -OH eliminată, s-ar elimina la rândul său cu gruparea -OH din poziţia orto în raport cu grupa -CO-CH_3 participantă la prima condensare. În acest fel se închide un ciclu de şase care stabileşte un schelet fenantrenic

în care pentru cele două grupe vecine, -CO- şi $-CH_2$, cel mai simplu proces este enolizarea. Şi iată cum din două condensări şi o enolizare se poate ajunge la o dimerizare (asimetrică, e drept, prin care se formează un derivat tetrahidroxi-o-acetil-fenantrenic. Toate aceste procese cărora le-ar putea "cădea victimă" compuşii (I) şi (II) sunt eliminate prin prezenţa interdictivă a grupelor $-CH_3$. Dacă vom lua în consideraţie existenţa numeroşilor compuşi naturali de tip floroglucinic, cu catene laterale n-alchilice lungi, ar fi posibil să înţelegem de ce formarea unor structuri aromatice policondensate pot constitui un fenomen extrem de neplăcut pentru sinteza ulterioară. În acest sens poate că nu ar fi ilogic să se considere posibilitatea şi a elongaţiei catenare în sens centrifug în raport cu structura aromatică fluoroglucinică, luând în consideraţie o sinteză a spirei Lynen în sens invers celui desemnat în figura 1 prin L.S. În cele de mai sus am discutat problema decarboxilării interdictive din cadrul biosintezei compusului (III), făcând observaţia că a fost eliminată exact grupa care ar fi constituit materialul de închidere al unui al treilea nucleu benzenic (adică formatoarea unei structuri antracenice). Prevenirea formării structurii antracenice pe calea deleţiei este poate mijlocul cel mai sigur de realizare a acestui scop. Probabil că un asemenea mijloc este practicat, sau când apariţia structurii antracenice este foarte dăunătoare, sau când biosistemul nu dispune de suficient control asupra procesului de sinteză şi deci unica posibilitate rămâne cea restrictivă, manifestată prin întreruperea continuării procesului pe calea alterării structurii sistemului sintetizant(cel mai simplu este să se desfiinţeze o funcţiune chimică a secvenţei de reacţii).

În sensul acesta sunt deosebit de interesante structurile (IV) şi (V) foarte îndeaproape înrudite şi pe care, într-un anumit fel, le-am putea considera variante metabolice ale unui tip comun de sinteză. Deosebit de important ni se pare faptul, de loc întâmplător, că cei doi compuşi atât de asemănători sunt sintetizaţi de taxoni îndeaproape înrudiţi, respectiv Aspergillus şi Fusarium. Acest fapt este o nouă confirmare a unui principiu fundamental al taxonomiei biochimice: principiul similitudinii, conform căruia taxonii înrudiţi produc metaboliţi asemănători (asemănarea fiind proporţională cu înrudirea). Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă din C.L. şi L.S. pentru cei doi compuşi, care sunt kriptodiacetil-naftalinici (şi anume β - β'), este vorba despre derivaţii de condensare(după aceeaşi schemă de principiu)ai aceluiaşi compus de bază CH_3-CO-(CH_2-CO)-CH_2-COOH. Evident am ignorat amănuntul metilării care individualizează cei doi compuşi, dar care pentru ansamblul procesului nu are nimic inhibitiv. Din contră, această metilare va face şi ea o anumită precizare, nu lipsită de importanţa ei taxonomică. Compusul (V) (sintetizat de un taxon inferior) manifestă o structură polichelatică rezultată din existenţa în poziţiile α ale structurii naftalinice a două grupe OH care, de asemenea, se învecinează cu grupa CO a nucleului pironic. În afară de faptul, de loc întâmplător, că legăturile de hidrogen (L_H) se stabilesc în acelaşi sens, prin cei trei atomi de oxigen şi cei doi protoni fenolici se realizează o structură chelatică triciclică condensată. Un fel de structură antracenică formată din cicluri chelatice condensate de câte 6 atomi/inel. Este de la sine înţeles că dacă o asemenea structură se formează înaintea celor două condensări (6→4, 7→3; vezi C.L.) ea are un efect categoric de dirijare sterică a condensării, care nu va putea fi altfel decât liniară (şi nu angulară). Este de înţeles deci pentru ce în cazul compusului (IV) produs de un taxon superior metilarea unităţii 4 nu mai deranjează (căci posibilităţile de control ale sintezei sunt sensibil superioare). De asemenea, în cazul compusului(IV) menţinerea unei structuri chelatice de asociere cu inelul hidropironic, este un element relict de înrudire cu sinteza compusului(V). În fine, o ultimă diferenţă legată de structura heterociclică: pentru compusul (IV): există o legătură semiacetalică prin care se închide ciclul hidropironic, în timp ce pentru compusul (V) această închidere se face printr-o legătură eterică. În acest sens putem considera pe drept cuvânt compusul(V) ca având un caracter kripto-diacetil-naftalinic mult mai pronunţat decât compusul (IV), care practic în orice moment poate deveni un compus diacetil-naftalinic propriu-zis. Diferenţa este una de stabilitate. Compusul(IV) conţine o legătură mai puţin stabilă, dar acest lucru nu deranjează deoarece este vorba de un biosistem ceva mai evoluat şi deci capabil de a controla situaţia şi chiar de a o restabili în mod prompt la nevoie. Iată de ce compusul îşi permite o existenţă întemeiată pe un proces reversibil (adiţia unei grupe-OH la una $\rangle$CO). În privinţa compusului (V) asemenea situaţie nu mai este posibilă deoarece biosistemul generator are un potenţial informaţional inferior(în acord cu poziţia sa taxonomică) şi care nu îi permite un control foarte ferm al situaţiei. Din acest motiv pentru a preveni desfacerea legăturii semiacetalice printr-un proces de reversie, se elimină elementul susceptibil de asemenea comportare, adică grupa -OH care părăseşte molecula împreună cu un atom de H de la atomul de carbon vecin(evident sub formă de H_2O şi cu formarea unei legături duble şi deci şi a unei structuri τ- pironice). În privinţa instabilităţii compusului (IV) vom mai spune doar că din motive binecunoscute de orientare tetraedrică a valenţelor atomului de carbon eteric este exact deasupra (sau dedesubtul) grupei -OH astfel încât reversia este mai mult decât o posibilitate oarecare, este iminentă din considerente sterice. Aparte însă de aceste consideraţiuni de ordin taxonomic se impune precizarea, în comparaţie cu situaţia întâlnită la compusul(III), că ne aflăm în faţa unei situaţii puţin inversate în sensul că în cazul compuşilor (IV) şi (V) asistăm la o opţiune naftalinică încă şi mai hotărâtă şi cu atât mai mult vizibilă cu cât există şi posibilitatea condensării unuia dintre atomii de H ai grupei $-CH_3$ (de asemenea caz de activare prin vecinătatea grupei $\rangle$CO) cu gruparea -OH care închide ciclul τ-pironic(evident, ne referim la gruparea ataşată nucleului naftalinic). Totuşi este preferată reacţia de semiacetalizare, deci

Tabelul 1

CODURILE LYNEN PENTRU COMPUŞII DIN FIGURA 1

Mărime / Compus	Codul Lynen (C.L.)	$n(H_2O)$	$n(CH_3)$	$n(CO)$	$n(K\text{-}CO)$	$n(F\text{-}OH)$
I		1	3	1	0	3
II		1	3	2	0	3
III		2	0	1	0	2
IV		2	1	1	1	3
V		3	1	1	1	3
VI		4	2	1	0	2
VII		4	0	1	1	2
VIII'		3	0	1	0	3

structura τ-pironică şi prin aceasta este în mod ferm eliminată structura antracenică. Un caz analog, însă de astă dată în seria derivaţilor fenantrenici, se întâlneşte şi pentru compuşii (VI) şi (VII) compuşi pentru care se constată de asemenea o respingere a structurii fenantrenice în favoarea uneia naftalin-τ-pironice (sau τ-hidropironice). Aceşti compuşi sunt de asemenea compuşi kriptodiacetil-naftalinici, însă de tipul $\beta \rightarrow \alpha$. Pentru compusul(VI) se constată formarea unei legături eterice stabile(mare diferenţă faţă de compusul(IV) unde legătura era semiacetalică). Este deci vorba despre o ciclizare fermă, deci o opţiune antifenantrenică foarte vizibilă. În privinţa compusului grupării $-OCH_3$ din imediata vecinătate a atomului de oxigen eteric al acidului, se poate observa că ne aflăm în prezenţa unui proces de metilare interdictivă pentru eliminarea chelatizării prin intermediul atomului de H substituit de grupa $-CH_3$. Consecinţa unei asemenea chelatizări ar fi poate o stabilizare dar ea ar putea fi totodată (în funcţie de condiţiunile de mediu) şi un element favorizant al desfacerii legăturii eterice prin transferul protonului fenolic la atomul de oxigen eteric. Evident că din această structură s-ar putea separa relativ uşor un oxidril enolic a cărui dispariţie prin izomerizare ceto-enolică ar fi foarte posibilă. Structura amfionică rezultantă (cu centru cationic la nucleu pe locul legăturii C-O şi cu sarcină ⊖ la atomul de oxigen fenolic) se poate stabiliza destul de bine prin adiţia unei molecule de apă(coordinarea unui dublet neparticipant al oxigenului apei) la centrul cationic şi apoi cedarea de către sarea de oxoniu astfel formată, a unui proton către ionul fenoxi vecin. Remarcabil faptul că pentru compusul (VI) metilarea este totală, în timp ce pentru compusul (VII) ea nu există. Dacă avem în vedere poziţia taxonomică a biosistemelor producătoare se impune precizarea că pentru compusul (VI) procesele de metilare care sunt restrictive, limitative de reactivitate, sunt o consecinţă firească a unei capacităţi mai reduse a biosistemului de a exercita un control permanent şi ferm al reactivităţii compusului. Pentru a nu scăpa de sub control anumite posibilităţi de reacţie(cum ar fi de exemplu cea discutată anterior) biosistemul(conşient de limitele sale) preferă să se asigure prin eliminarea unor centri de reacţie pe care nu îi poate stăpâni. Compusul(VII) însă este produs de o plantă superioară, deci un biosistem cu potenţial informaţional mult mai puternic şi de aceea el nu mai conţine restricţii, căci biosistemul are o suficientă putere de a-i controla toate eventualele reacţii. Prezenţa compuşilor (I) şi (VII) în plante superioare(deci dotate cu potenţial informaţional puternic) şi anume în organe special (tuberculi) cunoscute pentru rolul lor în înmulţirea vegetativă, bazat şi pe acumularea în aceste organe a substanţelor de rezervă, ne face să atragem atenţia şi asupra posibilităţii ca,în anumite circumstanţe fiziologice, aceşti compuşi să poată fi convertiţi hidrolitic, printr-un proces invers sintezei la compuşii liniari de policondensare a unităţilor acetilenice care apoi să fie trimise ciclului Krebs al acizilor tricarboxilici. În fine ultimul compus,(VIII) este un produs tipic al unui proces de biodimerizare dehidrogenantă a compusului(VIII'). Aceasta din urmă este un compus $\beta \rightarrow \beta$ kripto-diacetil-naftalinic în care se întâlneşte aceeaşi legătură eterică stabilă pe care am mai întâlnit-o şi la compusul(VI)şi aceeaşi linie chelatică de biosinteză pe care am discutat-o şi la compusul (V). Această situaţie sintetică îşi va găsi unele analogii în cazul unor compuşi sintetizaţi şi de anumite plante superioare. În fine pentru ca discuţia noastră să poată avea un suport solid în utilizarea formulelor pentru C.L. în tabelul 1 (care de fapt este un tabel sinoptic), sunt prezentate codurile acestor compuşi.

După cum se poate observa în tabelul 1, în afară de codul Lynen (coloana I-a) sunt prezentate: în coloana a doua numărul total de molecule de apă $-n(H_2O)-$ eliminat pentru sinteza structurilor respective; în coloana a treia numărul total de grupe metil $-n(CH_3)-$ introduse în structurile discutate;în coloana a patra numărul de >CO-n(CO)- prezente în structurile compuşilor; în coloana a cincea numărul de grupări carbonilice mascate(sau kriptocarbonilice) -n(K-CO)- prezente în structurile prezentate şi în fine în coloana a şasea este prezentat numărul de grupe -OH fenolice-n(F-OH). indiferent dacă este vorba de grupe libere sau metilate. În acest fel se găsesc prezentate în mod paralel practic toate etapele procesului sintetic, singura lipsă (dar nu cea mai mică) fiind localizarea unor procese în secvenţa generală a biosintezei compuşilor (aşa cum este cazul procesului metilării). Într-un mod practicist de a privi lucrurile poate că aceste ipoteze de mecanisme biosintetice ar putea fi o sugestie pentru unele sinteze. Oricum posibilitatea sintezei unor compuşi foarte importanţi ni se pare ca derivând destul de evident din aceste scheme, după cum şi posibilitatea realizării unor biotehnologii depoluante prin procese de reversie.

Bibliografie

1. ZAMFIR.M., Rev.Chim.(Bucureşi), **42**, nr.1-3, 1991, p.130
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr. 7, 1992, p.426
3. ZOTTA, V., Chimie farmaceutică, Ed.Medicală, Bucureşti, 1985, p. 173
4. PURCHASE, I.F., Mycotoxins Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford-New York, 1974, p.84

M. ZAMFIR

DOCUMENTARE

CHIMIE - FIZICĂ

Oxidarea metanului în prezenţa catalizatorilor de $SrCeO_3$. Efectul temperaturii asupra reacţiei în stare solidă. Catalizatorii de $SrCeO_3$ se prepară printr-o reacţie în fază solidă ce are loc la temperaturi de 750- 1400^0C. Catalizatorii sunt caracterizaţi prin difracţie de raze X, prin spectroscopie fotoelectronică şi prin termodesorbţia programată (TPD) a CO_2. Suprafaţa catalizatorului se micşorează cu creşterea temperaturii reacţiei în fază solidă.

Ecuaţia de viteză pentru oxidarea metanului se obţine astfel: $r_{CO_2}=k\ P_{CH_4}^{0,5} \cdot P_{O_2}^{0,5}$; $r_{C_2}=k \cdot P_{CH_4}^{1,5}$. Constantele de viteză sunt aproximativ proporţionale cu bazicitatea intermediară a catalizatorului măsurată prin TDP a CO_2.

Prin măsurători XPS s-a arătat că CO_2 este puternic adsorbit pe suprafaţa catalizatorului şi/sau că există carbonat pe suprafaţă, ceea ce determină ca suprafaţa catalitică să fie bazică. Deci, bazicitatea suprafeţei catalizatorilor se determină prin termodesorbţia programată a CO_2 adsorbit la temperatura camerei. Bazicitatea suprafeţei este atribuită anionilor (spre exemplu, O^{2-}) de pe suprafaţă. Se consideră că tăria bazică a centrilor activi de pe suprafaţă este dependentă de sarcina efectivă a anionilor şi de coordinarea lor pe suprafaţă. Defectele suprafeţii sunt responsabile de prezenţa centrilor activi de tărie bazică diferită. Suprafaţa BET a oxizilor complecşi se micşorează în general cu ridicarea temperaturii reacţiei în fază solidă. În cazul primei reacţii în fază solidă, ce are loc la temperaturi sub 900^0C, măsurătorile de difracţie de raze X arată că pulberile de $SrCeO_3$ au o cristalinitate insuficientă. Totuşi, printr-o a doua reacţie în fază solidă, ce are loc la 1000^0C timp de 1h după răcirea pulberilor la temperatura camerei, se produce $SrCeO_3$ cu o cristalinitate corespunzătoare.

Se aşteptă ca centrii activi pentru oxidarea metanului să aibă bazicitate intermediară. Este posibil să existe două tipuri de centri activi pentru formarea C_2.

NAGAMOTO, H., SHINODA, E., INOUE, H.; Ind. Eng. Chem.Res., **32**, nr.8, 1993, p.1790

D.B.

Proprietăţile fizice ale amestecurilor binare formate din 3-propilsidnonă-tetrahidrofuran şi 1,2-dimetoxietan. S-au studiat proprietăţile fizice ale amestecurilor binare formate din 3-propilsidnonă(3-PSD)-tetrahidrofuran (THF) şi 1,2-dimetoxietan (DME) la temperaturi diferite şi anume : constanta dielectrică (ε), indicele de refracţie (n_D), densitatea (ρ) şi viscozitatea (η).

Constanta dielectrică a acestor amestecuri binare scade treptat odată cu creşterea fracţiilor molare de THF şi DME (X_{THF} şi X_{DME}). Variaţia constantei dielectrice poate fi descrisă printr-o ecuaţie de ordinul trei funcţie de fracţiile molare de THF şi DME.

Indicele de refracţie al acestor amestecuri binare scade liniar cu ridicarea temperaturii. Există o relaţie liniară între ρ şi temperatură la fiecare X_{THF} şi X_{DME}.

Viscozitatea acestor amestecuri binare descreşte rapid cu creşterea X_{THF} şi X_{DME} la temperaturi joase.

Excesul de viscozitate (η^E) a acestor amestecuri este negativ la orice fracţie molară a THF sau a DME şi prezintă un maxim la X_{THF} şi X_{DME} = 0,4. Valorile negative ale η^E se pot datora formării asociaţiilor slabe de compuşi. S-a ajuns la concluzia că în urma spectrelor RMN-^{1}H şi RMN-^{17}O, interacţiunea puternică în amestecul 3-PSD-THF apare între atomul de hidrogen din poziţia a 4-a din inelul sidnonei şi atomul de oxigen din molecula de THF.

Rezultă din valorile η^E şi din spectrele RMN că una dintre asociaţiile moleculare datorită legăturilor de hidrogen în aceste amestecuri binare se formează când X_{THF} şi X_{DME} = 0,4. Interacţiile în aceste amestecuri binare se studiază pe baza parametrilor de activare prin utilizarea ecuaţiei de viteză Eyring. Entalpia de activare (ΔH_η^*) creşte treptat cu mărirea viscozităţii amestecului.

Entropia de activare (ΔS_η^*) se modifică treptat de la valori pozitive la valori negative odată cu mărirea X_{THF} şi X_{DME}. Se pare că modificarea semnului ΔS^* în apropierea X_{THF} şi X_{DME} = 0,4 depinde de formarea asociaţiilor moleculare slabe ce rezultă la această fracţie molară. Energia de activare Gibbs ($\Delta G\eta$) la valori pozitive ale ΔS^* se micşorează treptat odată cu creşterea temperaturii.

Din contră, ΔG_η^* la valori negative ale ΔS_η^* creşte treptat odată cu ridicarea temperaturii. Aceasta înseamnă că modificarea valorii ΔS_η^* contribuie mult la valoarea ΔG_η^*.

SASAKI, Y., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr.6, 1993, p.1608

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza şi reacţiile compuşilor organici ai metalelor. Sinteza(1H,1H,2H,2H-polifluoroalchil) trimetoxisilanilor şi modificarea suprafeţei plăcilor din sticlă. S-au preparat patru agenţi de cuplare silanici(1H, 1H, 2H, 2H-polifluoroalchil) trimetoxisilanici((1H, 1H, 2H, 2H-henicosafluorododecil)-

trimetoxisilan, $C_{10}F_{21}C_2H_4Si(OCH_3)$, (1H, 1H, 2H, 2H-heptadecafluorodecil) trimetoxisilan, $C_8F_{17}C_2H_4Si(OCH_3)_3$, (1H, 1H, 2H, 2H-tridecafluorooctil) trimetoxisilan, $C_6F_{13}C_2H_4Si(OCH_3)_3$ prin hidrosililarea triclorosilanului cu 1H, 1H, 2H-polifluoro 1-alchena corespunzătoare în prezenţa $H_2[Pt^{IV}Cl_6]$, urmată de reacţia cu metoxidul de sodiu.

S-a încercat modificarea suprafeţei plăcii de sticlă folosind aceşti produşi. Din măsurătorile unghiului de contact θ^0 al apei şi al acidului oleic faţă de suprafaţa plăcii de sticlă modificată, agenţii de cuplare s-au găsit a avea o capacitate mare de modificare.

Modificarea produce o suprafaţă de sticlă cu o rezistenţă mare la oxidare. S-a măsurat unghiul de contact al apei şi al acidului oleic după oxidarea sticlei cu suprafaţa modificată cu acid azotic concentrat şi s-a constatat că aceasta s-a micşorat puţin în urma oxidării. Rezultatele au indicat că reducerea unghiului de contact pe suprafaţa de sticlă modificată este dependentă de lungimea lanţului fluorocarbonic. Efectul de reducere a unghiului de contact prin oxidare se micşorează prin îndepărtarea structurii $Si-CH_3$ din agentul de cuplare silanic având lanţ fluorocarbonic.

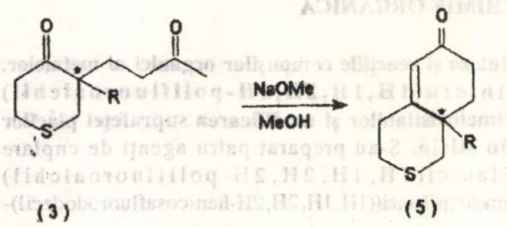
YOSHIMO, N., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr.6, 1993, p.1754

D.B.

Sinteza lactonelor optic active şi a 3-ciclopentenonei din 3,3-dialchil-4-tianone optic active. S-a dat o atenţie deosebită în ultimii ani dezvoltării unei metode sintetice de obţinere a 4-tianonelor optic active (tetrahidro-4H-tiopiran-4-onă) care se pot utiliza ca sintone optic active pentru sintetizarea unor compuşi naturali de interes.

3-Alchil-4-tiaminele (1) se prepară cu randamente de 74-83% prin reacţia R-(+)-sau (S)-(-)-1-feniletilaminei cu 3-alchil-4-tianonă (R=Me, alil, propil) în prezenţa unei cantităţi catalitice de acid p-toluensulfonic la reflux de toluen. O reacţie de adiţie asimetrică de tip Michael are loc prin izomerizarea iminei chirale la enamină; enamina reacţionează cu olefinele cu deficit de electroni, precum metil vinil cetonă sau acrilat de metil, reacţia având loc în THF la 25^0C.

3,3-Dialchil-4-tianonele optic active (3) se prepară cu randamente medii şi cu puritate enantiomeră de aproximativ 90% folosind un proces asimetric ce implică o alchilare de tip Michael a 3-alchil-4-tianiminelor chirale cu metil vinil cetonă sau acrilat de metil.



(3) (5)

Dicetonele (3) sunt transformate apoi în heterociclii noi (5) prin ciclizarea indusă de o bază.

3-Metil- 3-alil-3-(2-metoxicarbonileti1)-4-tianonă (izomerii (+)) (4a şi 4b) se transformă în lactonele biciclice corespunzătoare (izomerii (-)).

Reducerea cetoesterului (R)-(+)-4a cu un randament optic de 92% se realizează cu un echivalent de $NaBH_4$ la -78^0C într-un amestec de eter-metanol (1:1) şi conduce la lactone biciclice optic active. Când reducerea se realizează cu $NaBH_4$ în prezenţa unui echivalent de $CeCl_3$ la -78^0C cantitatea de stereoizomer (-) creşte uşor.

Lactona biciclică (-) se oxidează la (+) sulfona corespunzătoare cu 3 echivalenţi de acid m-cloroperbenzoic în diclormetan.

S-a sintetizat de asemenea şi (S)-(+)-2-alchil-2-metil-3-ciclopentenona prin reacţia Ramberg-Bäcklund din cetoesterul (R)-(4a).

MATSUYAMA, H., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr.6, 1993, p.1743

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Potenţialul redox al complecşilor de cobalt (III/II) cu azoderivaţi heterociclici sulfonaţi. Acest articol prezintă stabilităţile relative ale complecşilor de Co(III) şi Co(II) studiaţi prin voltametrie ciclică în soluţii apoase, utilizând derivaţi de 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN).

Voltamogramele ciclice ale complecşilor de Co(III) cu azoderivaţi sulfonaţi au arătat un proces zero cvasireversibil la electrodul de Pt sau Au la -0,3-0V vs.ECS în soluţii apoase şi care reprezintă reacţia redox. Potenţialele formale sunt corelate liniar cu constantele de protonare logaritmice ale liganzilor.

Potenţialele formale ($E_{1/2}$) se obţin prin medierea potenţialelor picurilor şi sunt independente de *p*H în regiunea neutră. Există o corelaţie bună între $E_{1/2}$ şi $\log K_1$ (K_1- constanta de protonare) cu excepţia α-PAN-3S care se comportă excepţional la complexarea Ni(II).

Complecşii de Co(III) cu liganzi ce au valori K_1 mai mari sunt mai stabili decât complecşii de Co(II) corespunzători.

Complecşii de Co(III) cu valori $E_{1/2}$ mai scăzute se formează mai rapid, deşi din punct de vedere teoretic nu ar fi necesar.

YUCHI, A., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr.6, 1993, p.1826

D.B.

Extracţia cu solvent a complecşilor anionici de europiu (III) cu diferite β-dicetone ca ioni pereche cu tetrabutilamoniu în cloroform. Extracţiile cu solvent ale europiului (III) din soluţii de nitrat de sodiu 0,1 mol dm^{-3} cu acetilacetonă (Hacac), benzoilacetonă (Hbza), benzoiltrifluoroacetonă (Hbfa), trifluoroacetilacetonă

(Htfa) şi hexafluoroacetilacetonă (Hhfa) în cloroform s-au realizat atât în absenţa cât şi în prezenţa tetrabutilamoniului (tba^+). Din aceste rezultate şi din cele cu 2-tenoiltrifluoroacetonă (Htta), dintr-un studiu anterior, s-a ajuns la concluzia că extracţiile cu β-dicetone, conţinând gruparea CF_3, Hbfa, Htfa şi Htta, sunt mult uşurate prin adăugarea tba^+. Aceasta se poate explica prin extracţia complecşilor ternari, $EuA_4^-tba^+$ (A^- este ionul de β-dicetonat).

Totuşi, extracţiile cu Hacac şi Hbza sunt aproape identice când se adaugă tba^+. Intensificarea extracţiei este tratată statistic pe baza presupunerii unei asocieri a EuA_3 şi A^-tba^+ în faza organică.

Se determină constantele de echilibru pentru asocierea cu diferite - dicetone, se compară între ele şi sunt descrise motivele diferenţelor dintre echilibrele de asociere precum şi dintre extracţii.

NARO, J. şi SEKINE, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr.6, 1993, p.1647

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Cuplarea termică a metanului într-un reactor tubular: studiul parametric. Cracarea termică a metanului în prezenţa hidrogenului (raportul H_2/CH_4 variază de la 1 la 2), s-a studiat într-un reactor tubular la 10^5Pa, în domeniul de temperatură, 1180-1230^{0}C, la un timp de staţionare, ce variază de la 0,2 la 1,5s. Produşii de reacţie sunt analizaţi prin cromatografia de gaze ; ca produşi principali s-au obţinut etilena şi acetilena, iar ca produşi secundari, se formează etan, propadienă, propan, butadienă, butene şi ciclopentadienă în probele gazoase. În probele lichide (răcite) se găsesc benzen, toluen, xileni şi naftalină. Se formează de asemenea şi cocs.

Prin diluarea cu hidrogen se măresc randamentele şi selectivităţile în hidrocarburi C_2, evitându-se formarea carbonului, dar se micşorează conversia metanului.

Rezultatele experimentale arată un efect puternic al timpului de staţionare asociat cu temperaturi ridicate.

Pentru modelul reacţiei se ţine cont de formarea produşilor de reacţie şi de influenţa diluării cu H_2 asupra conversiei metanului şi asupra distribuţiei produşilor de reacţie.

S-a constatat experimental că ridicarea temperaturii de piroliză pentru o conversie a CH_4 fixată şi o diluare stabilită poate duce la o creştere a randamentului în acetilenă şi o micşorare a lui în produşi mai grei. Se poate arăta că o temperatură mai ridicată favorizează formarea acetilenei şi că se obţine un raport mai mare, acetilenă/etilenă. Ţinând cont de datele termodinamice şi de rezultatele experimentale, s-a constatat că sunt necesare temperaturi mai mari de 1500K şi de asemenea un transfer de căldură maxim pentru obţinerea acetilenei şi a etilenei prin cracarea termică a metanului.

BILLAND, F.G., BAROUNET, şi GUERET, C.P., Ind. Eng.Chem. Res., **32**, nr.8, 1993, p.1549

D.B.

Hidrogenarea compuşilor aromatici în prezenţa catalizatorilor de hidrodenitrogenare selectivă şi hidrodesulfurare selectivă. Catalizatorul de sulfură de FeMo selectivă pentru hidrodenitrogenare se compară cu catalizatorul de CoMo selectiv pentru desulfurare pentru a înţelege mai bine selectivitatea catalizatorului pentru îndepărtarea heteroatomului la hidrogenarea compuşilor aromatici.

Experimentele s-au făcut într-un reactor în strat fix cu o motorină necracată.

Catalizatorul pe bază de FeMo furnizează mult mai probabil centrii mai activi pentru hidrodenitrogenare, deoarece energia de activare a hidrodenitrogenării (HDN) în prezenţa catalizatorilor pe bază de FeMo este mai mare faţă de cea în prezenţa catalizatorilor comerciali. Rezultatele prezente sugerează că centrii activi catalitici pentru HDN nu sunt aceiaşi cu cei pentru hidrodesulfurare (HDS) şi că cei pentru hidrogenarea compuşilor aromatici(HDA) sunt legaţi de centrii pentru HDN. Sulfura de FeMo este un bun catalizator pentru hidrogenarea compuşilor aromatici datorită selectivităţii şi activităţii sale mari pentru HDN. Totuşi, centrii activi ai catalizatorului pe bază de FeMo au o afinitate puternică pentru compuşii cu azot şi astfel nu are loc o HDA semnificativă, până când nu sunt îndepărtaţi compuşii cu azot din volum. Pe de altă parte, în prezenţa catalizatorilor de CoMo suportaţi are loc o hidrodesulfurare ca o primă reacţie. Centrii săi activi nu sunt atât de selectivi faţă de compuşii aromatici ca şi faţă de compuşii cu azot. Ca rezultat, HDA este mai puţin vulnerabilă la inhibarea azotului. Aciditatea suportului oxidic joacă de asemenea şi el un rol şi anume poate facilita HDA a unui mare număr de compuşi aromatici probabil neîmpiedicaţi steric.

Ho, Teh., C., Ind. Eng. Chem. Res., **32**, nr.8, 1993, p.1568

D.B.

PETROCHIMIE

Reacţiile de hidrodesulfurare a motorinei obţinute la presiune atmosferică în prezenţa catalizatorilor de CoMo/alumină-borat de aluminiu. S-a utilizat tehnica precipitării la *p*H constant pentru prepararea unor amestecuri alumină-boraţi de aluminiu (AABs) cu raporturi atomice Al/B diferite. Aceste materiale s-au folosit drept suporturi pentru catalizatorii de C0-Mo.

Rezultatele din acest articol prezintă o nouă familie de catalizatori la care CoMo este dispersat pe suportul de alumină-borat şi care pare potrivit pentru reacţiile de hidrodesulfurare (HDS) ale motorinei atmosferice (AGO). Acţivităţile pentru HDS ale tuturor catalizatorilor de CoMo/AAB sunt mai mari decât cea a $CoMo/Al_2O_3$. Cea mai mare activitate o are catalizatorul cu raport atromic Al/B de 3,5.

Rezultatele obţinute prin termodesorbţia programată a amoniacului pentru CoMo/AABs au indicat că aciditatea totală prezintă un maxim pronunţat la un raport Al/B=3,5. Întrucât borul are o electronegativitate mai mare decât Al, legăturile B-OH prezintă o aciditate

mai puternică decât legăturile Al-OH de pe suprafaţa suportului . Aceasta conduce la presupunerea că Mo_7O_{24} se leagă mai de degrabă B^{3+} decât de Al^{3+}.
Totuşi, se speculează că există mai multe grupe Co-Mo-O (precursorul Co-Mo-S) pe suprafaţa AABs decât pe Al_2O_3. Aceasta ar produce mai mulţi centri activi pentru HDS şi ar determina o activitate mai puternică.
Există o corelaţie între aciditate şi activitatea pentru hidrodesulfurare a catalizatorului.
Borul poate determina mărirea dispersiei metalului şi a capacităţii de hidrogenare a catalizatorului. Pe de altă parte, poate să crească aciditatea suprafeţei şi posibilitatea cracării catalizatorului.
Cinetica hidrodesulfurării poate fi descrisă de o ecuaţie de viteză de pseudo-ordin doi. Energia de activare pentru desulfurare s-a determinat a fi 26.0 kcal/mol. Expresia Arrhenius de viteză este următoarea :
$2,31 \times 10^{10} \exp.(-26,0/RT)$.
LI, C., ş.a., Ind.Eng. Chem.Res., **32**, nr.8, 1993, p.1573

D.B.

DIVERSE

Adsorbţia compuşilor organici şi a apei pe amidon. S-a stabilit că amidonul este un agent de uscare a etanolului. În acest studiu s-a examinat potenţialul său pentru alte îndepărtări de gaze. Rezultatele obţinute prin gaz cromatografie confirmă că amidonul poate separa apa din acizii organici, alcooli, cetone, eteri şi compuşi aromatici, mulţi dintre ei formând azeotrop cu apa.
Eficienţa separării este legată atât de proprietăţile de transport cât şi de tăria interacţiunilor dintre componentul organic şi amidon. Moleculele mici, polare, precum metanolul şi acidul formic care prezintă un transfer de masă rapid şi interacţiile lor cu amidonul sunt relativ puternice, fiind reţinute într-o proporţie mai mare şi se separă mai greu de apă decât alţi compuşi cu mase moleculare mai mari sau cu polaritate mai mică.
Numărul mare de separări posibile a indicat că amidonul este un material adaptabil pentru utilizarea lui drept adsorbant în separările în fază gazoasă.
Compuşii organici injectaţi formează legături de hidrogen cu grupările hidroxilice ale amidonului. Compuşii care pot distruge legăturile de hidrogen din molecula de amidon penetrează apoi aparent în matricea adsorbantului. Difuzia acestor compuşi la desorbţie se face după o cinetică lentă şi rămâne o cantitate mai mare de reziduuri. Aceasta pare să explice de ce acizii organici care pot forma legături de hidrogen puternice formează o cantitate mare de reziduuri şi eterii nu.
WESTGATE, P.J., LADISCH, M.R., Ind. Eng. Chem. Res., **32**, nr.8, 1993, p. 1676

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia : CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P.12-202
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int.21
cont virament 301.45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Corectura : Amelia Constantinescu
Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE
LA PUBLICAŢIILE

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din cercetare cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica în continuare studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii despre evoluţia chimiei pe plan mondial.

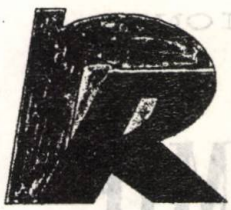
qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S.A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector 6
Telefon: (01)637-6500/22 sau (01)637-2593; Telefax: (01)312-3160
CONT VIRAMENT: 301.4507.01 la Banca Comercială Română, Fil. sector 6

ABONNEMENTS PAR:
CHIMINFORM DATA S.A. ROUMANIE-BUCAREST, 139,Calea Plevnei, secteur 6
Boîte Postale: 12-202; Télécopieur: +40 1 312-3160
BANQUE: B.C.R. Fil. Secteur 6, compte US$: 47.21.01600680
CÔUT D'UN ABONNEMENT: 144$-REVISTA DE CHIMIE, 60$-MATERIALE PLASTICE

PENTRU ANUL 1994

Your Business *Partner is :*



RAFIROM S.A.

70039 BUCHAREST,202 A SPI.INDEPENDENTEI ,SECT.6
ROMANIA
Tel:401-6377320,Telex11133 rafir r ,Fax 401-3124991
Registered CCI J /40 / 5755 / 1991

"RAFIROM" S. A. is a holding company set up in 1991 by reorganizing 24 state-owned companies with industrial, trade, research-engineering, maintenance-repair activities in the field of crude oil processing and petrochemistry.

MAIN ACTIVITIES OF THE COMPANIES ASSOCIATED TO "RAFIROM" S.A.

*Crude oil processing in refineries.
*Production of olefins, aromatics, polymers, elastomers and basic petrochemical products.
*Production of lube oil additives and corossion inhibitors.
*Production of catalysts.
*Research-engineering in the field of crude oil processing and petrochemistry.
*Trading activities in the field of supply and distribution of crude oil, petroleum and petrochemical products.
*Maintenance-repair in the refining and petrochemical industry.

COOPERATION OPPORTUNITIES IN ROMANIA

The companies associated to **"RAFIROM" S.A.** Holding offer the following cooperation opportunities to the possible partners:

*Modernization and revamping of existing plants.
*Import of know-how, technologies, licences, equipments etc.
*Technical-economic expert appraisements.
*Setting up of joint ventures with foreign partners.
*Building of distribution stations for liquid fuels, including LPG.

RAFIROM S.A.

METTLER TOLEDO

vă oferă

VÂSCOZIMETRE

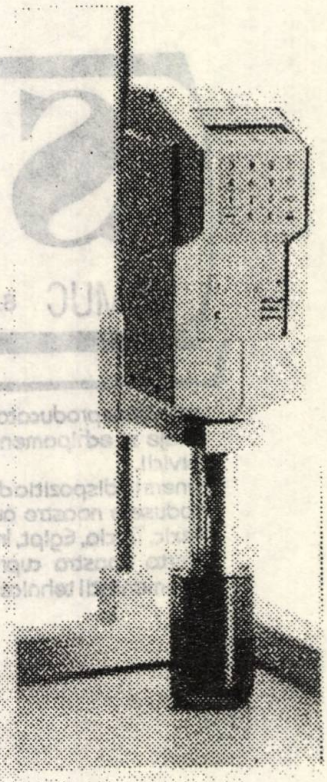
ROTAŢIONALE (tip Brokfield)

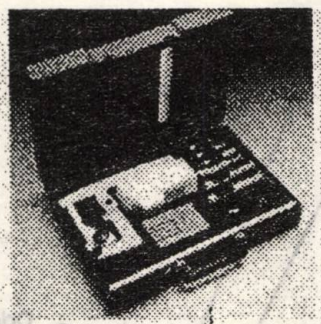
de laborator, portabile şi industriale

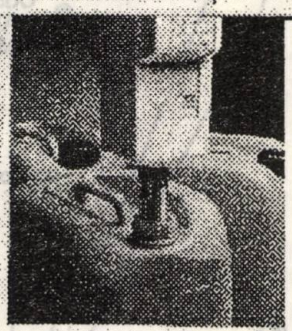
prin

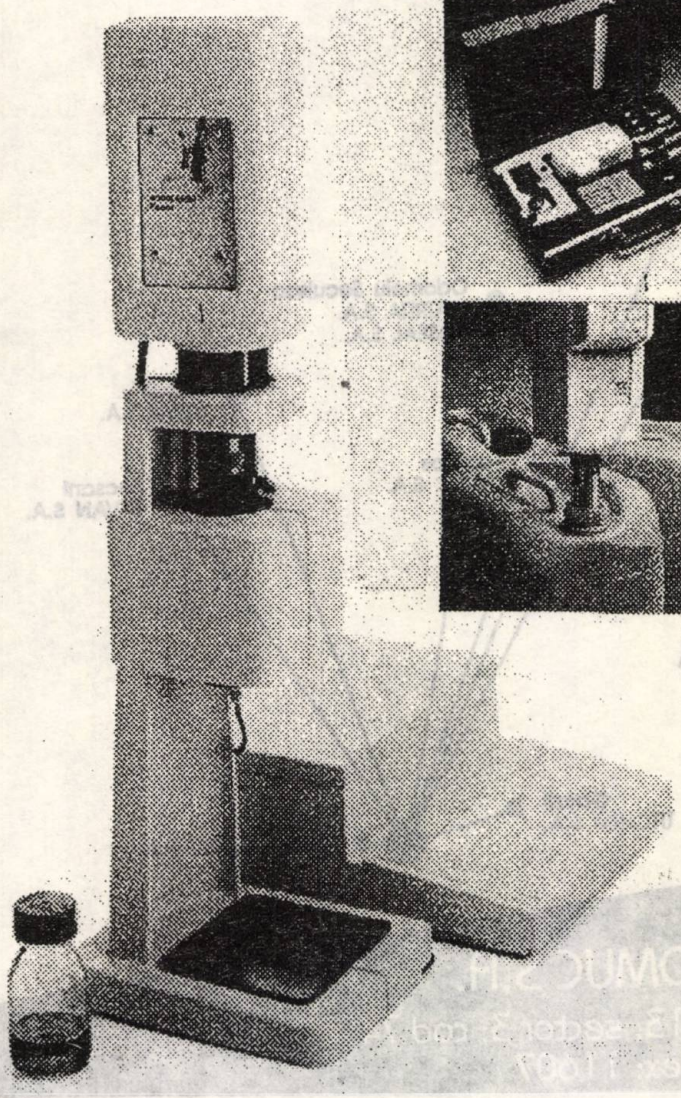
O.F. SYSTEMS S.R.L.

Str.Al. Şerbănescu (fostă Bujorului) nr. 25
Bl.7 N, et. 2, sect. 1, POB 52 - 5
BUCUREŞTI - ROMÂNIA
Tel : 40 - 1 - 212.07.27
40 - 1 - 212.10.70
40 - 1 - 212.10.69
Fax : 40 - 1 - 212.08.31

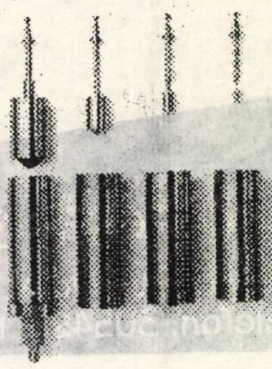








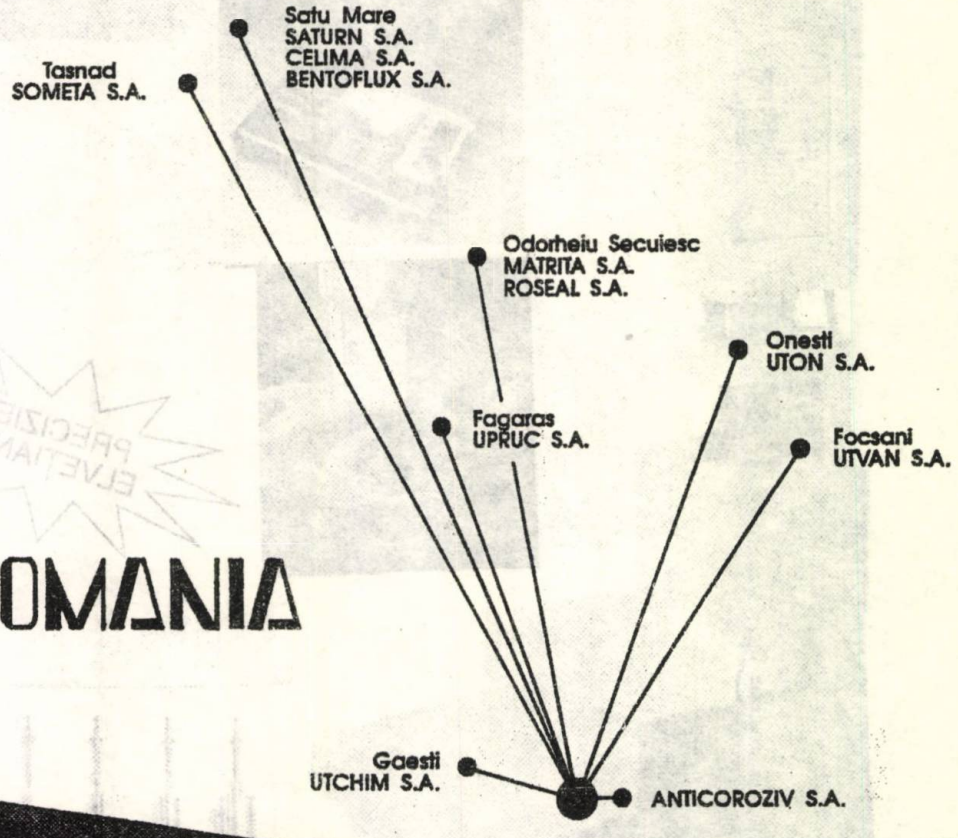
PRECIZIE ELVEȚIANĂ



SOMUC S.A.

SOCIETATEA COMERCIALA
SOMUC S.A.
REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati ai firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.



BUCURESTI - SOMUC S.A.
Bd. Th. Pallady nr. 313; sector 3; cod 74584
telefon: 305420; telex: 11607

BUCURESTI
Sintofarm® S.A.

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of :

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.®
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel : 635.05.40 / 635.02.40

Fax : 635.17.15

Tlx : 011580

PECO S.A.

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" Ş.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

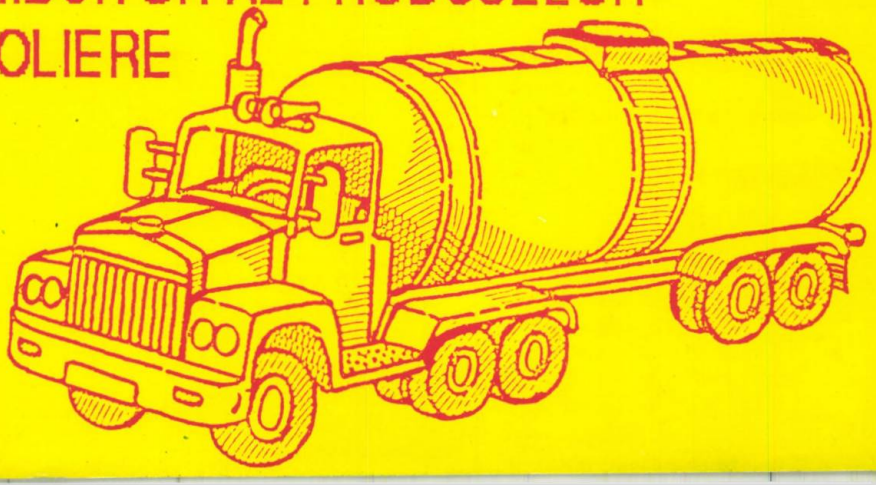
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

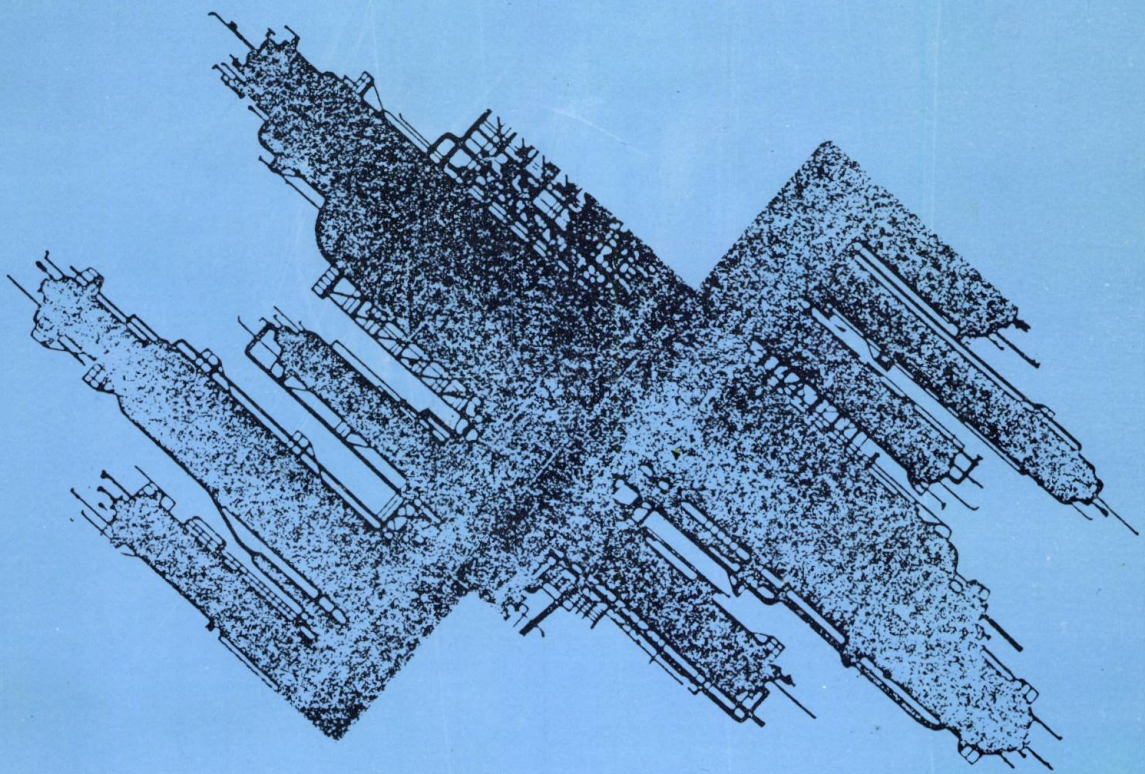
DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE



E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

decembrie 1993, vol 44
Chem. Abs.
RCBUAU 44(12) - 1993



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ CHIMIC
MARKETING - MANAGEMENT
RECENZII

12 '93

REVISTA DE CHIMIE

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

SOCIETATEA COMERCIALĂ

AZOMUREŞ® S.A.

TÂRGU - MUREŞ
produce şi livrează:

- ☞ **INGRĂŞĂMINTE CHIMICE CU AZOT FOSFOR ŞI POTASIU**
- ☞ **MELAMINĂ**
- ☞ **MATERIALE FOTOSENSIBILE**
- ☞ **DIVERSE : ARGON ,AZOT ,OXIGEN**

ADRESA :

4300 TÂRGU MUREŞ -judeţul MUREŞ
str. Gheorghe Doja, nr. 300
tel. : 0954 / 30714; 36444
fax : 0954 / 21107
telex : 65246

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS ORSZÁGOS KÖZPONT 1883

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

Decembrie 1993
vol. 44, pag. 1017 - 1098
Chem. Abs.:
RCBUAU 44(12)1017 - 1098(1993)
ISSN 0034-7752

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, EMIL G. BAIULESCU, GHEORGHE BRANIŞTE, MIRCEA GHEORGHIU, IONEL HAIDUC, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI MĂRCEAN, MIHAI MOŢOIU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, RODICA VÎLCU, RADU VLĂDEA, ION ZGÎIA, PAUL Gh. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

12

C.ONISCU, D. CAŞCAVAL, E.HOROBA, şi A.DUMITRAŞCU	1021 - 1024	Studiul procesului de separare a penicilinei V prin extracţie reactivă
T.CONSTANTINESCU, F.MARINESCU, L.MUTIHAC, Ş.RĂDULESCU, L.PAPAHAGI, I.DUŢĂ, C.STĂNCIOIU şi N.CRISTESCU	1025 - 1033	Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn. III. Obţinerea 2-metoxifenolului şi a 2,6-dimetoxifenolului
I.RĂDOI şi I.ŢĂRANU	1034 - 1041	Contribuţii la oxidarea electrochimică a *n*-propanolului în mediu bazic
R.VÎLCU, L.SIMOIU şi M.PREDA	1042 - 1045	Studiul echilibrului lichid- vapori în sisteme binare formate de tetraclorura de carbon cu *n*-propanol şi izobutanol
H.PAVEN, şi V.P. MIHU	1046 - 1053	Reologia compozitelor polimerice. VIII. Vâscoelasticitatea liniară a compozitelor binare solide cu faze continue
I.GĂINAR, G.ANIŢESCU, Ş.PERIŞANU şi D.JIANU	1054 - 1056	Absorbţia la presiuni înalte a amestecului gazos $CO_2 + N_2 + H_2$ în *n*-metil-pirolidonă
N.POPA, S.G. IONESCU şi A.KRIZA	1057 - 1059	Oxidarea în câmp ultrasonor a fosforului, în sistem difazic fosfor alb-apă
C.C.TACĂ	1060 - 1064	Metode şi standuri experimentale folosite pentru studierea procesului de amestecare
N.TEODORESCU	1065 - 1072	Calculul parametrilor specifici zonei de tranziţie la maşinile de extrudere cu un melc
E.ROMAN şi V.SURCEL	1073 - 1077	Coroziunea unor aliaje amorfe în medii acide
		DIN ISTORIA CHIMIEI
I.PREJMEREANU	1078 - 1087	Tradiţii coloristice în zona Braşovului

Biotehnologie 1088 • Cronică 1094 • Documentare 1096

CONTENTS

C.ONISCU, D. CAŞCAVAL, E.HOROBA, A.DUMITRAŞCU
Study on the Penicillin V Separation by Reactive Extraction 1021

T.CONSTANTINESCU, F.MARINESCU, L.MUTIHAC, Ş. RĂDULESCU, L.PAPAHAGI.I.DUŢĂ, C.STĂNCIOIU , N.CRISTESCU
Process for the Wood Tar Processing . III. Isolation of 2- Methoxyphenol and 2,6-Dimethoxyphenol 1025

I.RĂDOI, I.ŢĂRANU
Contribution to the n-Propanol Electrochemical Oxidation in Basic Medium 1034

R.VILCU, L.SIMOIU, M.PREDA
Study on the Liquid-Vapour Equilibrium in the Binary Systems Formed by Carbontetrachloride with n-Propanol and Isobutyl Alcohol 1042

H.PAVEN, V.P. MIHU
Rheology of Polymeric Composites.VIII. Linear Viscoelasticity of Solid Binary Composites with Continuous Phases. 1046

I.GĂINAR, G.ANIŢESCU, Ş.PERIŞANU, D.JIANU
High Pressure Absorption of the $CO_2 + N_2 + H_2$ Gaseous Mixture in n-Methyl-Pyrrolidone 1054

N.POPA, S.G. IONESCU, A.KRIZA
White Phosphorus Oxidation in Phosphorus-Water Biphasic System 1057

C.C.TACĂ
Experimental Stands and Methods Used to Study the Mixing Proces 1060

N.TEODORESCU
Computing Programme for the Specific Parameters of the Screw Extruders Transition Zone 1065

E.ROMAN, V.SURCEL
Some Amorphous Alloys Corrosion in Acid Media 1073

FROM THE HISTORY OF CHEMISTRY

I.PREJMEREANU
Colourist Traditions in Braşov Area 1078

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C.ONISCU, D. CAŞCAVAL, E.HOROBA, A.DUMITRAŞCU
Etude sur le processus de la séparation de la pénicilline V par extraction réactive 1021

T.CONSTANTINESCU, F.MARINESCU, L.MUTIHAC, Ş. RĂDULESCU, L.PAPAHAGI.I.DUŢĂ, C.STĂNCIOIU , N.CRISTESCU
Procéde de traitement du goudron de bois. 111. Obtention du 2- méthoxyphénole et du 2,6 diméthoxyphenole 1025

I.RĂDOI, I.ŢĂRANU
Contributions concernant l' oxydation électrochimique de l' alcool n- propylyque dans un milieu basique 1034

R.VILCU, L.SIMOIU, M.PREDA
Etude sur l' équilibre liquide-vapeurs dans des systèmes binaires formés par tétrachlorure de carbone avec alcool n-propylyque 1042

H.PAVEN, V.P. MIHU
Rhéologie des matériaux composites polymeriques. VIII. La viscoélasticité linéaire des composites binaires solides, avec des phases continues 1046

I.GĂINAR, G.ANIŢESCU, Ş.PERIŞANU, D.JIANU
Absorbtion du melange gazeux CO_2+ N_2+ H_2 á haute pression dans n-méthylpyrrolidone 1054

N.POPA, S.G. IONESCU, A.KRIZA
Oxydation du phosphore en champ ultra-sonique, en système diphasique blanche-eau 1057

C.C.TACĂ
Méthode et stands d'essais utilises pour étudier le processus de mélangeage 1060

N.TEODORESCU
Calcul des paramètres specifiques pour la zone de transition, pour les machines d'extrusion avec une vis 1065

E.ROMAN, V.SURCEL
La corrosion de quelques alliages amorphes dans des milieux acides 1073

DE L'HYSTOIRE DE LA CHIMIE

I.PREJMEREANU
Traditions coloristiques dans la zone de Braşov 1078

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

INHALT

C.ONISCU, D. CAŞCAVAL, E.HOROBA, A.DUMITRAŞCU
Studum betreffend den Trennungsprozess des V-Penicillinsdurch reaktive Extraktion 1021

T.CONSTANTINESCU, F.MARINESCU, L.MUTIHAC, Ş. RĂDULESCU, L.PAPAHAGI.I.DUŢĂ, C.STĂNCIOIU , N.CRISTESCU
Verfahren zur Verarbeitung des Holzteers. 111. Herstellung des 2-Metoxy-phenols und des 2,6-Dimetoxyphenols 1025

I.RĂDOI, I.ŢĂRANU
Beiträge zur elektrochemischen Oxydation des n-Propanols in basischem Medium 1034

R.VILCU, L.SIMOIU, M.PREDA
Studium betreffend das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf in binären Systemen, welche aus Tetrachlorkohlenwasserstoff mit n-Propanol und Isobutanol bestehen 1042

H.PAVEN, V.P. MIHU
Rheologie der polymerische Compounds. VIII. Die lineare Viskoelastizität der binären, festen Compounds mit kontinuierlichen Phasen 1046

I.GĂINAR, G.ANIŢESCU, Ş.PERIŞANU, D.JIANU
Absorbtion des Gasgemisches CO_2+N_2+H_2 bei hohen Drücken in n-Methyl-Pyrolydon 1054

N.POPA, S.G. IONESCU, A.KRIZA
Oxydation des Phosphors im Ultraschallfeld, im diphasischen System weiss-Wasser 1057

C.C.TACĂ
Experimentelle Methoden und Stands welche beim Studium des Mischprozesses angewandt werden 1060

N.TEODORESCU
Ermittelung der für die Zone des Übergangs spezifischen Parameter im Falle der Extrusionsmaschinen mit einer Schnecke 1065

E.ROMAN, V.SURCEL
Korrosion einiger amorpher Legierungen in säurehaltigen Medien 1073

AUS DER GESCHICHTE DER CHEMIE

I.PREJMEREANU
Koloristiche Traditionen in der Umgebung Braşovs 1078

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern , wenden Sie sich bitte an :
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. ОНИШКУ, Д.КАШКАВАЛ, Е. ХОРОБА, А. ДУМИТРАШКУ
Изучение процесса выделения пенициллина В через реактивную реакцию 1021

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Ф. МАРИНЕСКУ,
Л.МУТИХАК,Л.ПАПАХАДЖИ,И.ДУЦЭК.СТ НЧОЮ,Н,КРИСТЕСКУ
Способ обрабатывания древесного дёготя. III.Получение 2-метоксифенола и 2,6-диметоксифенола 1025

И.РЭДОЙ,И.ЦЭРАНУ
Вклад в электрохимическое окисление н-пропанолола в щёлочной среде 1034

Р.ВЫЛКУ,Л.СИМОЮ,М.ПРЕДА
Изучение равновесия жидкость-пары в бинарных системах тетрахлорид углерода с н-пропанолом и изобутанолом 1042

Х.ПАВЕН,В.П.МИХУ
Реология полимерных составов. VIII.Вязкоэластичность бинарных твёрдых составов с непрерывными фазами 1046

И.ГЭИНАР,Г.АНИЦЕСКУ,Ш.ПЕРИШАНУ,Д.ЖИЯНУ
Абсорбция при высоких давлениях газовой смеси CO_2+N_2+H_2 в н-метил-пирролидоне 1054

Н.ПОПА,С.Г.ИОНЕСКУ,А.КРИЗА
Окисление фосфора в ультразвуковом поле в дифазной системе белый-вода 1057

К.К.ТАКЭ
Методы и экспериментальные стэнды в изучении процесса перемешивания 1060

Н.ТЕОДОРЕСКУ
Расчёт удельных параметров у переходной зоны у червячных экструдеров 1065

Е.РОМАН,В.СУРЧЕЛ
Коррозия некоторых аморфных сплавов в кислотных средах 1072

Из истории Химии

И.ПРЕЖМЕРЯНУ
Колористические традиции в зоне Брашова 1078

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу : Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202

CORNELIU ONISCU
DAN CAŞCAVAL
EUGEN HOROBA
ADINA DUMITRAŞCU

Studiul procesului de separare a penicilinei V prin extracţie reactivă

C.Z.: 615.779.932

In the paper a study about the reactive extraction of Penicilliln V, for the water-butylacetate system, is reported.
The reactive extraction was carried out with Amberlit LA-2 in a glass column, at constant temperature, using a pulsatory mixer. The influence of pH-value, amine concentration in organic phase, extraction time, Penicillin V concentration in aqueous phase, volumetric ratio aqueous phase : organic phase on the separation yield has been followed.

Penicilina V este un antibiotic de biosinteză cu administrare orală, care, datorită spectrului larg de acţiune în infecţii cu germeni sensibili la penicilină, se situează pe unul din primele locuri în producţia de medicamente chimioterapeutice pe plan mondial.

Una dintre principalele probleme ale procesului tehnologic de obţinere a sa este separarea din soluţia rezultată de la fermentaţie.

Industrial se utilizează extracţia cu acetat de butil, care, datorită mecanismului molecular de realizare, impune folosirea unui *p*H de 2-2,5.

În aceste condiţii stabilitatea penicilinei V este redusă, timpul de semiinactivitate fiind de ordinul minutelor [1-3]. Astfel, performanţele separării prin extracţie fizică în acetat de butil depind de performanţele extractoarelor utilizate - extractoare centrifugale - care ar trebui să realizeze contactarea celor două faze, apoasă şi organică, transferul de masă între faze şi separarea fazelor în câteva secunde. În general, randamentele separării nu depăşesc 70 - 75% [1, 2].

În scopul eliminării acestor deficienţe şi pentru mărirea eficienţei procesului de separare a penicilinei V din soluţii apoase s-a abordat prezentul studiu, în care ideea de bază constă în utilizarea extracţiei reactive. Pentru aceasta s-a folosit drept agent de extracţie compusul Amberlit LA-2, care este o trialchil-laurilamină, cu formula generală $C_{12}H_{25}$-NH-$CR_1R_2R_3$, în care suma atomilor de carbon din radicalii R_1, R_2, şi R_3 este între 11 şi 13.

Pe plan mondial s-au efectuat diferite cercetări privind separări prin extracţie reactivă ale unor compuşi utilizându-se agenţi de extracţie din clasa aminelor cu masă moleculară mare, sau combinaţii ale acestora [4-6].

Partea experimentală

Instalaţia de laborator este alcătuită dintr-o coloană de sticlă (*1*) cu diametrul de 70 mm şi înălţimea de 180 mm, prevăzută cu o manta (*2*) prin care circulă agentul termic de termostatare, apa, menţinut la 25^0C cu ajutorul termostatului (*3*). Amestecarea celor două faze, faza apoasă şi faza organică, s-a realizat cu un agitator pulsator (*4*), alcătuit dintr-un disc perforat (*5*) cu diametrul de 65 mm, conţinând 14 orificii cu diametrul de 5 mm dispuse pe două cercuri concentrice, pulsaţiile fiind produse de electromotorul (*6*). Emulsia rezultată este evacuată pe la partea inferioară a coloanei (*1*) şi este separată într-un separator centrifugal.

Instalaţia experimentală este reprezentată în figura 1.

Dr. ing. CORNELIU ONISCU, ing. DAN CAŞCAVAL, ing. EUGEN HOROBA şi ing. ADINA DUMITRAŞCU
Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

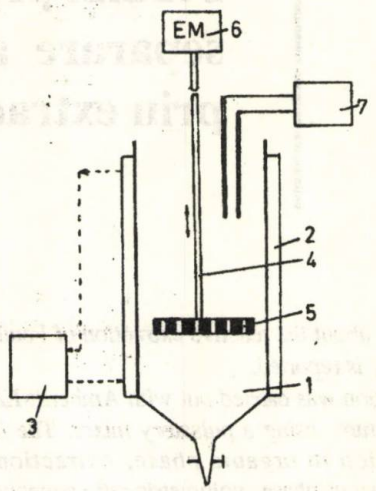


Fig.1. Instalaţia experimentală

Spre deosebire de studiile similare asupra separării penicilinelor prin extracţie reactivă [6], care au utilizat pentru realizarea valorii dorite a *p*H soluţii tampon, în lucrare s-a folosit în acest scop o soluţie de acid sulfuric de concentraţie 5%. Acest mod de corectare a *p*H-ului este mult mai accesibil industrial, aplicându-se, de fapt, în extracţia fizică a penicilinei V în acetat de butil, conform tehnologiei actuale.

Valorile *p*H au fost măsurate cu un *p*H-metru digitalic de tipul OP 208/1 (*7*).

Faza apoasă iniţială conţine penicilină V acid într-o cantitate bine determinată. Faza organică reprezintă o soluţie a agentului de extracţie Amberlit LA-2 în acetat de butil, soluţie de concentraţie cunoscută.

Evoluţia procesului s-a urmărit prin dozarea penicilinei V din soluţia apoasă iniţială şi din rafinatul rezultat în urma extracţiei şi separării fazelor, prin metoda titrării iodometrice.

Rezultate şi discuţii

Mecanismul de realizare a separării penicilinei V din soluţii apoase prin extracţie reactivă cu Amberlit LA-2, în mediu de acetat de butil, constă în realizarea la interfaţa de separare a celor două faze, apoasă şi organică, a unui complex PHA, complex solubil numai în acetatul de butil, conform reacţiei :

$$P^-_{aq} + H^+_{aq} + A_{org} \rightleftharpoons PHA_{org}$$

în care: P^-, A, PHA reprezintă concentraţiile penicilinei V, a Amberlit LA-2, respectiv a complexului.. format, iar indicii aq şi org se referă la faza apoasă şi faza organică.

Deplasarea acestui echilibru este influenţat de o serie de factori. În acest sens, pentru determinarea efectului condiţiilor în care are loc separarea, s-a studiat influenţa principalilor factori - valoarea *p*H, concentraţia Amberlitului LA-2 în acetatul de butil, durata timpului de contactare a fazelor, raportul volumic între faza apoasă şi faza organică şi concentraţia penicilinei V în soluţia apoasă iniţială - asupra randamentului extracţiei reactive.

Randamentul s-a calculat cu relaţia :

$$Y = (1 - C_p/C_{p0}) \cdot 100, \%$$ în care :

C_p reprezintă concentraţia penicilinei V în rafinat, $g \cdot l^{-1}$, iar C_{p0} reprezintă concentraţia penicilinei V în soluţia iniţială, $g \cdot l^{-1}$.

Influenţa valorii *p*H este redată în figura 2.

Se constată că până la o valoare a *p*H de 5 randamentul extracţiei reactive este constant, de 98%. După această valoare, randamentul scade rapid, astfel încât la *p*H = 6,5 randamentul este 64%.

Conducerea procesului de separare la *p*H = 5, cu randamente maxime, înlătură dezavantajul major al extracţiei fizice, care atinge randamente maxime la *p*H = 2, şi anume acela al inactivării rapide a penicilinei V.

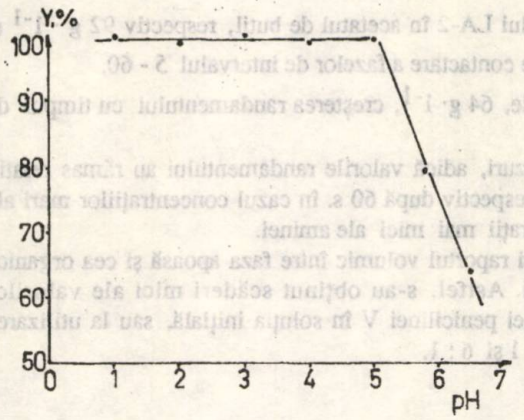


Fig.2. Variaţia randamentului extracţiei reacticve în funcţie de valorile *p*H:
C_{p0} =1,67 g·l^{-1}; concentraţia agentului de extracţie 92 g·l^{-1} timp de contactare a fazelor 60 s; raport volumic fază apoasă : fază organică = 3 : 1 (50 ml fază organică)

La *p*H = 5 timpul de semiinactivare a penicilinei V este de câteva zeci de ore [1, 2]. Utilizându-se doar acetatul de butil pentru separarea penicilinei V, la *p*H = 5, s-a obţinut un randament de 35,6%.

Aceasta se explică prin faptul că extracţia fizică este posibilă doar în condiţiile existenţei în faza apoasă a penicilinei V nedisociată, deci la valori ale *p*H mai mici de 2-2,5. La formarea complexului implicat în realizarea extracţiei respective, penicilina V poate participa şi sub formă disociată, deci la valori mai mari de *p*H = 2,5

După cum era de aşteptat, concentraţia agentului extractiv, Amberlit LA-2, în acetat de butil are un rol deosebit în realizarea extracţiei.

Astfel, în figura 3 se observă o creştere rapidă a randamentului separării în intervalul de concentraţie a aminei de la 6 g · l^{-1} la 60 g · l^{-1}, după această concentraţie valoarea randamentului crescând mai lent până la *Y*= 99,4% pentru o concentraţie a agentului de extracţie de 119 g · l^{-1}.

Mărirea concentraţiei Amberlit LA-2 în faza organică duce la deplasarea echilibrului de formare a complexului PHA către dreapta şi, implicit, la creşterea eficienţei separării.

S-a constatat, de asemenea, că odată cu creşterea concentraţiei agentului de extracţie creşte stabilitatea emulsiilor formate între cele două faze în timpul agitării acestora.

Durata agitării celor două faze, deci durata de contactare a fazei apoase cu faza organică, influenţează semnificativ valoarea randamentului extracţiei reactive. Date experimentale obţinute sunt reprezentate în figura 4.

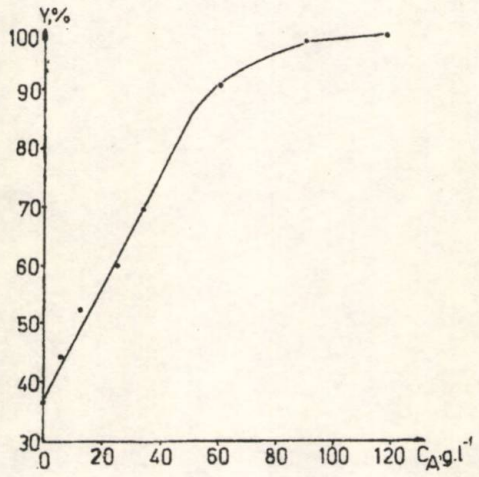


Fig.3. Variaţia randamentului extracţiei reactive în funcţie de concentraţia Amberlitului LA-2 în acetat de butil : C_{p0} = 1,73 g·l^{-1}; *p*H=5; timp de contactare a fazelor 60 s; raport volumic fază apoasă : fază organică = 3 : 1 (50 ml fază organică)

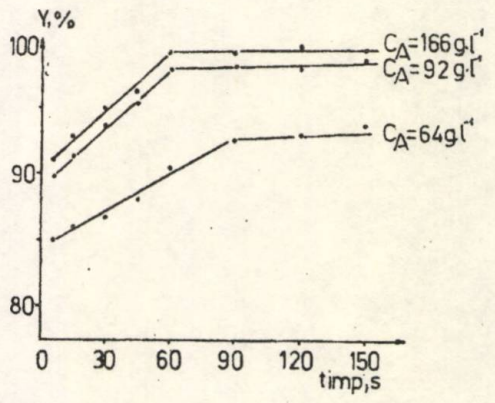


Fig.4. Variaţia randamentului extracţiei reactive în funcţie de durata timpului de contactare a celor două faze : C_{p0} = 1,77 g·l^{-1}; *p*H=5; raport volumic fază apoasă : fază organică = 3 : 1 (50 ml fază organică)

Se observă că pentru concentraţii mari ale Amberlitului LA-2 în acetatul de butil, respectiv 92 $g \cdot l^{-1}$ şi 166 $g \cdot l^{-1}$, randamentul creşte cu creşterea timpului de contactare a fazelor de intervalul 5 - 60.

Pentru concentraţii mai mici ale agentului de extracţie, 64 $g \cdot l^{-1}$, creşterea randamentului cu timpul de agitare a fazelor are loc pe intervalul 5 - 90 s.

Comportarea ulterioară a fost similară în ambele cazuri, adică valorile randamentului au rămas relativ constante cu mărirea timpului de contactare a fazelor, respectiv după 60 s. în cazul concentraţiilor mari ale aminei în acetatul de butil şi după 90 s pentru concentraţii mai mici ale aminei.

Concentraţia penicilinei V în soluţia apoasă iniţială şi raportul volumic între faza apoasă şi cea organică influenţează în mai mică măsură eficienţa separării. Astfel, s-au obţinut scăderi mici ale valorilor randamentului, de până la 5%, la dublarea concentraţiei penicilinei V în soluţia iniţială, sau la utilizarea unui raport volumic faza apoasă : fază organică între 1 : 1 şi 6 : 1.

Concluzii

În lucrare s-au studiat influenţele unor factori, cum ar fi valoarea *p*H, durata de contactare a fazelor, concentraţia agentului de extracţie în faza organică, concentraţia iniţială a penicilinei V şi raportul volumic dintre faza apoasă şi faza organică, asupra performanţelor separării peniciulinei V din soluţii apoase prin extracţie reactivă în prezenţa compusului Amberlit LA-2, utilizându-se drept fază organică acetatul de butil.

Avantajele acestei metode de separare a penicilinei V, faţă de separarea prin extracţie fizică în acetat de butil, o impun drept una dintre cele mai avansate tehnici de extracţie cu posibilităţi de aplicare industrială.

Bibliografie

1. ONISCU, C., Tehnologia produselor de biosinteză, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1978
2. ONISCU, C., Chimia şi tehnologia medicamentelor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988
3. MAGEARU, V., Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988
4. HANSON, C., Recent advances in liquid-liquid extraction, Pergamon Press, Oxford, 1975
5. SCHUGERL, K., HANSEL, R., SCHLICHTING, E. şi HALWACHS, W., International Chemical Engineering, **28**, nr.3, 1988, p.395
6. MULLER, R., Dissertation, Hannover, 1985

Intrat în redacţie : 11 II 1993

TITUS CONSTANTINESCU
FLORICA MARINESCU
LUCIA MUTIHAC
ŞTEFANIA RĂDULESCU
LAMBRACHE PAPAHAGI
ILEANA DUŢĂ
CAMELIA STĂNCIOIU
NICULAE CRISTESCU

Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn

III. Obţinerea 2-metoxifenolului şi a 2,6-dimetoxifenolului

C.Z.: 668.723/.726

The compound 2-methoxyphenol (I) and 2, 6 - dimethoxyphenol(II) of a purity higher than 98% were isolated from the phenol fraction originating in wood tar. The sequence of operations was the following : phenol fractions concentrated in the two compounds were first obtained by distillation; the compounds I and II were then isolated as phenoxides from the phenol fractions by selective precipitation with concentrated aqueous solutions of alkali hydroxides (KOH for I and NaOH for II) in a medium of i-propanol and in the presence of the corresponding alkali chlorides, at certain distillate/ solvent/ hydroxide/chloride; phenol (I, II) was then recovered with concentrated HCl in i-propanol medium (for I) and water (II) and then the two compounds were further separated in raw state (I by distillation and II by liquid/liquid extraction); the compound (I a II) were then puriffied by distillation and recrystallization, respectively.
The procedure also allows the recovery of some reagents (KCl, i-propanol).

2-Metoxifenolul (Guaiacol) (I) şi 2,6-Dimetoxifenolul (Siringiol) (II) (fig.1), sunt doi compuşi chimici importanţi, practic, având aplicaţii ca atare, sau ca intermediari pentru sinteze în numeroase domenii (arome alimentare, industria chimico-farmaceutică, a materialelor plastice etc.) [1-8].

Pentru obţinerea compuşilor I, II, se cunosc procedee prin sinteză (metilarea selectivă a pirocatehinei [4] şi respectiv, a pirogalolului [7, 8]), precum şi prin prelucrarea gudronului de lemn (în acest caz, la originea lor stând procesul de piroliză a ligninei [9, 10], izolarea celor doi compuşi efectuându-se prin operaţii multiple, complicate şi laborioase, implicând, de regulă, procedee combinate de distilare repetată la presiune normală şi redusă, cu precipitări selective în prezenţă de hidroxizi alcalini sau extracţii selective lichid/lichid (L/L) cu eter etilic, cristalizări repetate la temperaturi controlate etc.[11-21], procedee ce nu pot prezenta, de regulă, decât interes la scară de laborator).

În lucrările anterioare [22-25] a fost descris un mod simplu de prelucrare a *gudronului de lemn brut* pornind de la antrenatul (uleios şi apos) rezultat prin antrenarea cu vapori de apă a acestuia, deoarece operaţia se execută în mod curent în industria de carbonizare a lemnului pentru a realiza un *gudron finit*.

Aceste procedee, având ca obiectiv valorificarea antrenatului uleios şi apos, a permis obţinerea compuşilor 3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona(maltol), 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona(cicloten), şi a fracţiunilor acizi carboxilici (C_2-C_7), fenoli şi neutră, care pot fi la rândul lor valorificate [22-25].

În această lucrare se vor comunica rezultatele cercetărilor întreprinse pentru obţinerea compuşilor I, II din fracţiunea fenolică menţionată, corelând proprietăţile fizico-chimice ale acestor compuşi cu observaţiile citate în literatura de specialitate privind posibilitatea obţinerii lor din gudronul de lemn [11-21].

Dr.chim. TITUS CONSTANTINESCU, ing. FLORICA MARINESCU, dr.chim. LUCIA MUTIHAC, ing. ŞTEFANIA RĂDULESCU, tehn. CAMELIA STĂNCIOIU , Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.
Conf.dr.ing. LAMBRACHE PAPAHAGI tehn. NICULAE CRISTESCU şi subing. ILEANA DUŢĂ, Universitatea Politehnica - Bucureşti./ Facultatea de Chimie Industrială.

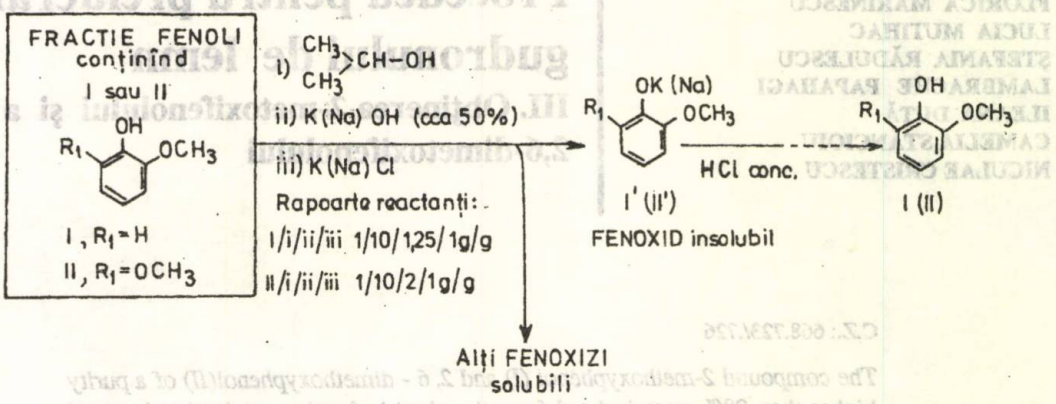


Fig.1. Reacţiile chimice care au stat la baza separării compuşilor I, II din fracţiunile fenolice (*Pf*= 150-220^{0}C şi *Pf* 220^{0}C)

Cercetările întreprinse în acest scop au permis elaborarea unui procedeu în următoarea secvenţă de operaţii : obţinerea prin distilare la presiune normală a două fracţiuni fenolice îmbogăţite în cei doi compuşi din care, aceştia s-au precipitat apoi selectiv sub forme de fenoxizi cu hidroxizi alcalini apoşi (KOH 47% pentru I şi NaOH 50% pentru II), în mediu de *i*-propanol în prezenţa clorurilor alcaline corespunzătoare (KCl şi NaCl pentru a favoriza acest proces, fig.1), în rapoarte optimizate distilat/solvent/hidroxid/clorură; din precipitatele de fenoxizi, fenolul corespunzător s-a refăcut cu HCl concentrat în mediu de *i*-propanol în cazul compusului I şi în apă în cazul compusului II din care apoi cei doi fenoli I şi II s-au izolat prin distilare la presiune normală (I) şi, respectiv, prin extracţie L/L (II) purificându-se în continuare, prin procedee adecvate (distilare la presiune normală pentru I şi recristalizare pentru II).

Prin acest procedeu s-au obţinut compuşi I, II cu o puritate > 98%, o parte din reactivi recuperându-se (KCl, *i*-propanol şi clorura de metilen).

Reziduurile fenolice rămase, ca urmare a acestor prelucrări, pot fi reciclate în scopul recuperării compuşilor I, II şi, apoi, valorificate (pentru izolarea altor fenoli, pentru obţinerea răşinilor fenolice sau drept combustibil).

Partea experimentală

Reactivi şi materiale

-Fracţiunea fenoli (8,31% fenol, 3,13% *o*-crezol, 3,9% *m*-creozol, 2,1% *p*-crezol, 2,75% crezol, 11,5% I şi 5,6% II, -compoziţie determinată gaz-cromatografic) s-a obţinut după cum s-a arătat în lucările anterioare [22, 24].

- HCl concentrat, NaOH (solid) au fost de calitate "*tehnică*".
- NaCl, KCl, KOH circa 47% (g/g), clorură de metilen, *i*-propanol, acetonă, cloroform, -p.a. (Reactivul)
- 2-Metoxifenol , p.a.(FLUKA).
- Fenol, p.a.(Reactivul) care a fost purificat din distilare la presiune normală.
- Amestec crezoli (*o, m, p*) -p.a.(BDH)
- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, p.a. (MERCK).

Metode de analiză

a) Punctul de topire (*Pt* ^{0}C) s-a determinat prin tehnica curentă (a capilarului).

b) Analiza gaz cromatografică (G.C.) a fost efectuată cu o coloană capilară din sticlă obţinută în laborator, în condiţiile de lucru comunicate anterior [24].

c) Analiza prin cromatografie pe strat subţire (CSS) s-a efectuat în următoarele condiţii de lucru :

Faza staţionară : Silicagel GE 254, plăci gata pregătite, MERCK.

Faza mobilă : Cloroform, ascendent, unidimensional, în atmosferă nesaturată.

Detectare : Pulverizare cu o soluţie circa, 5% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ în HCl circa 5%.

d) Modelarea procesului de recuperare şi separare a compusului I dintr-un amestec de fenoli

Cantităţi cunoscute din compusul I singur sau în amestec cu alţi fenoli în mediu de acetonă s-au precipitat cantitativ cu KOH 47%.

Precipitatele s-au filtrat sub vid şi s-au spălat cu acetonă, după care s-au dizolvat în apă adăugându-se HCl concentrat (*p*H=1-2). Amestecul ulei-apă s-a extras (L/L) cu cloroform, extractul organic evaporându-se la sec; reziduurile uleioase reprezentând compusul I recuperat sau cântărit şi analizat GC.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele acestor experimentări.

e) Obţinerea materiilor prime (fracţiuni fenolice îmbogăţite în compuşii I, II).

Fracţiunea fenolică (8,31% fenol, 3,13% - crezol, 3,9%m-crezol, 2,1% *p*-crezol, 2,75 crezol, 11,5% I şi 5,6% II, compoziţie determinată GC)obţinută conform procedeului descris anterior [23-25] s-a distilat la presiune normală în următoarele condiţii de lucru : balon din sticlă (blaz) de capacitate 2 l, coloană de distilare din sticlă (l=1500 mm, ø=40 mm, umplutură din bile de sticlă cu ø =4 mm) având circa 14 talere teoretice, prevăzută cu cap de distilare cu reglare manuală a ratei de reflux; rată de reflux 1/10; colectarea fracţiunilor pe intervalele *Pf*=0-150^{0}C, *Pf*=150-220^{0}C şi *Pf*≥ 220^{0}C (blaz).

Au fost prelucrate în porţiuni circa 28 kg fracţiune fenolică, rezultatele experimentale fiind prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND RECUPERAREA COMPUSULUI I DIN AMESTECURI SINTETICE

Compoziţie probă în lucru			Produs recuperat (brut)			
I, %	F, %	*o, m, p*, C% amestec)	Randament, % I recuperat	Compoziţie, % * I, %	F %	Amestec *o, m, p*, C
100	-	-	91,2	99,32	-	-
100	-	-	96,6	98,64	-	-
100	-	-	98,2	98,74	-	-
40	40	20	92,0	97,15	1,21	0,23
45	23	34	91,32	97,65	0,65	1,27
59	4	37	90,65	97,85	0,23	1,65

F=fenol; *o, m, p*C = orto, meta, para, Crezol ; * Determinare G.C.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND FRACŢIONAREA PRIN DISTILARE (760 mm Hg) A FRACŢIUNII FENOLICE IZOLATĂ DIN GUDRONUL DE LEMN [23,25]

Fracţiune recoltată, *Pf*, ^{0}C	%, Faţă de materia primă	Compoziţie, %* F	C	*o*C	*m*C	*p*C	I	II
100-150	25,64	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
150-220	40,33	15,10	5,00	5,80	5,60	3,10	22,50	0
>220(blaz)	34,02	0,42	1,00	0,23	0,78	0,48	0	16

F=Fenol; C=Crezol ; *o*C=*o*-Crezol; *m*C=*m*-Crezol; *p*C=*p*-Crezol; I = Guaiacol; II = Siringiol

*Analiză G.C.

f) Optimizarea procesului de prelucrare pentru obţinerea compusului.

Cantităţi cunoscute din fracţiunea cu *Pf* 150-220^{0}C(22,5% I, 15,1% fenol, 5,8% *o*-crezol,5,6% *m*-crezol, 3,10% *p*-crezol şi 5% creozol, compoziţie determinată GC) s-au prelucrat în următoarea secvenţă de operaţii : amestecarea cu solvent(acetonă sau *i*-propanol), cu KOH 47%, cu KCl, în anumite rapoarte distilat/solvent/KOH/KCl(g/g) (fig.2); filtrarea fenoxidului(I' solid izolat, fig.1) sub vid, spălarea cu solvent (acetonă sau *i*-propanol); dizolvarea fenoxidului I' (fig.1) în apă ; acidulare cu HCl concentrat (*p*H=1-2); izolarea prin extracţie L/L cu cloroform a compusului I; îndepărtarea prin distilare la presiune normală a cloroformului.

Rezultă I în stare de compus brut (ulei) care s-a analizat GC, calculându-se apoi randamentul de recuperare în funcţie de conţinutul procentual, în compus I.

În figura 2 sunt prezentate rezultatele experimentărilor întreprinse pentru optimizarea procesului de izolare a compusului I prin precipitare sub formă de fenoxid de K.

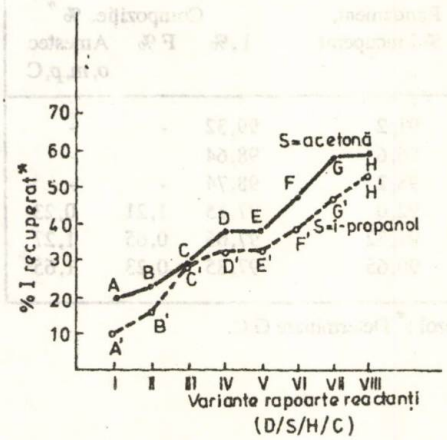
g) Obţinerea compusului I (procedeu optimizat)

Cantităţi cunoscute din fracţiunea fenoli cu *Pf*=150-220^{0}C (având compoziţia menţionată) s-au prelucrat conform secvenţei de operaţii indicată în figura 3.

Compusul I BRUT s-a purificat prin distilare în următoarele condiţii de lucru : coloană de distilare având aceleaşi caracteristici ca cele menţionate în cazul obţinerii fracţiunilor fenolice îmbogăţite în compuşii I, II; rată de reflux 1/15; s-au colectat fracţiunile cu *Pf*=O-195^{0}C, *Pf*= 195-210^{0}C şi *Pf*> 210^{0}C (blaz).

În tabelul 3 s-au prezentat rezultatele acestor experimente privind obţinerea compusului I (> 98%), iar în tabelul 4 rezultatele purificării prin distilare a compusului I BRUT.

Prin însămânţare de cristale din I, la temperatura de circa 0-5^{0}C în timp, compusul I (> 98%) a cristalizat în masă.



Variantele pentru rapoarte reactanţi D/S/H/C	% I în produsul brut
A = 1/10/1,5/0,5	58,50
B = 1/5/0,76/0,5	38,10
C = 1/4/2,5/0	57,66
D = 1/5/3/0	42,80
E = 1/10/1,5/0,5	40,80
F = 1/5/1,5/0,5	48,60
G = 1/1,0/1,25/0,5	63,20
H = 1/10/1,25/1	61,80
A' = 1/2,5/1,50	30,00
B' = 1/2,5/1,5/0,25	31,30
C' = 1/2/1,25/1	57,70
D' = 1/10/3/0	40,30
E' = 1/10/1,25/0,5	63,70
F' = 1/5/1,5/0	42,80
G' = 1/10/1,5/0,5	53,06
H' = 1/10/1,25/1	55,70

Fig.2. Influenţa raportului de reactanţi (D=distilat, S=solvent, H=hidroxid 50 % şi C=clorură alcalină) în ceea ce priveşte obţinerea compusului I (Guaiacol) conform reacţiilor menţionate în figura 1 (% I recuperat* s-a calculat în funcţie de puritatea compusului brut)

Tabelul 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND OBŢINEREA COMPUSULUI I (GUAIACOL) CONFORM MODULUI DE LUCRU PREZENTAT ÎN FIGURA 3

Fracţiune *Pf*=150-220^{0}C în lucru(22,50% I), kg	I (Guaiacol) obţinut kg	% *, raportat la materia primă	Puritate**, %G
0,1	0,011	48	98,01
0,5	0,057	51	97,85
1,5	0,165	49	98,52
2	0,235	52	98,33
3	0,325	48	95,23

* Prin recuperare din fracţiunea fenoli (fig.3) s-a realizat un randament de circa 75,85%;

** Analiză G.C. ; puritatea a crescut (≥99%) prin redistilare (760 mmHg)

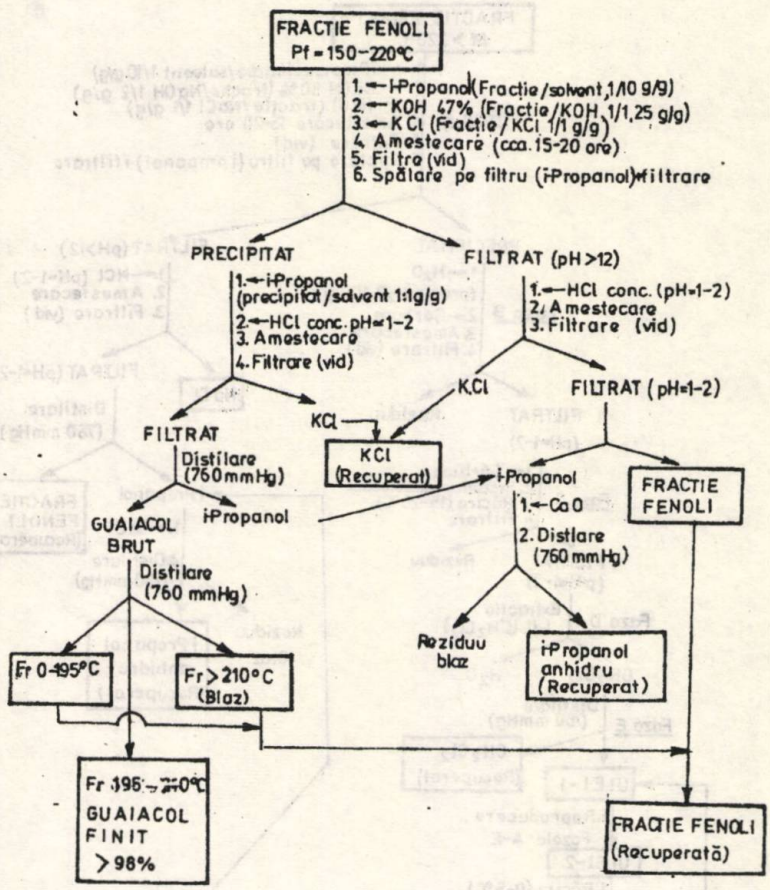


Fig.3. Secvenţa de operaţii şi condiţiile de lucru aplicate pentru obţinerea compusului I (Guaiacol)

Tabelul 4

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND PURIFICAREA COMPUSULUI I (GUAIACOL) PRIN DISTILARE (760 mmHg)

Fracţiunea obţinută Pf, ^{0}C	%, Raportat la iniţial	Puritate, % raportat la I
0 - 195	7	38,77
195- 210	65	95,3*
> 210	27	6,17

*Prin redistilare (760 mmHg) se obţine un produs cu o puritate ≥ 99%

h) Obţinerea compusului II

Cantităţi cunoscute din fracţiunea cu *Pf*>220^{0}C(16% II, 0,42% fenol, 0,23% *o*-crezol, 0,78% *m*-crezol, 0,48% *p*-crezol, 1% creozol, compoziţie determinată GC) s-au prelucrat conform secvenţei de lucru menţionată în figura 4.

În tabelul 5 s-au prezentat rezultatele experimentale privind obţinerea compusului II(> 98%, *Pt*=52-53^{0}C, citat 53-56^{0}C [2,5]).

Prin formilarea compusului II s-a obţinut cu randamente de circa 70% şi o puritate > 98% 4-fornil-2,6-dimetoxifenol(aldehida siringică) [6] confirmând în acest fel identitatea şi puritatea compusului II.

i) Deshidratarea *i*-propanolului recuperat

Pentru deshidratarea *i*-propanolului recuperat (astfel încât să se obţină un solvent cu un conţinut mic de apă, adecvat recirculării în experimentări) s-a aplicat o distilare la presiune normală în prezenţă de CaO (în balon blaz, în raportul de 1/0,02g/g, *i*-propanol / CaO).

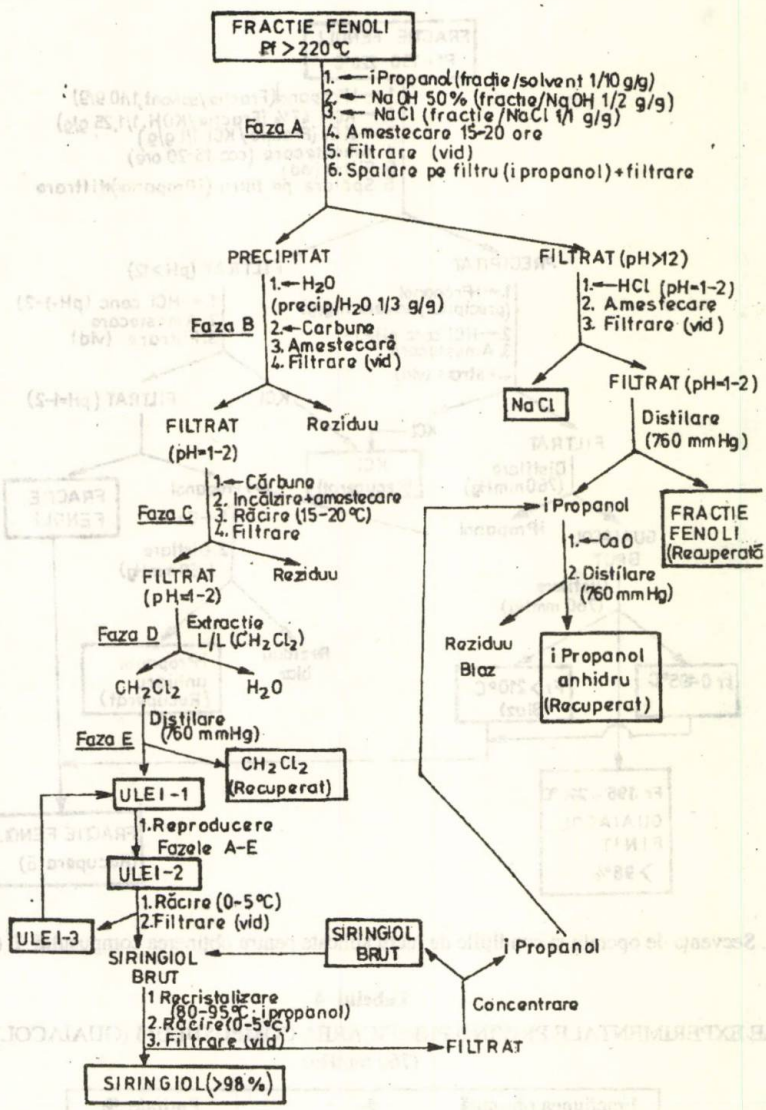


Fig.4. Secvența de operații și condițiile de lucru aplicate pentru obținerea compusului II (Siringiol)

Tabelul 5

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA COMPUSULUI II (SIRINGIOL) CONFORM MODULUI DE LUCRU PREZENTAT ÎN FIGURA 4

Fracțiune *Pf* > 220^{0}C în lucru (16 % II),	II (Siringiol) obținut kg*	%, raportat la materia primă	Puritate** % II
1	0,018	11	98,00
1	0,019	12	98,23
2	0,032	10	98,45

* cantitate globală (compus obținut + compus recuperat)

** Analiză G.C.

Rezultate şi discuţii

Obţinerea compusului I

Pentru obţinerea compusului I din fracţiunea fenolică izolată în gudronul de lemnn, conform procedeului comunicat anterior [23-25] eliminând dezavantajele aplicării unor eventuale procedee relativ vechi comunicate în literatura de specialitate [11-18], se pune de la început problema obţinerii pe cale cât mai simplă a unui concentrat fenolic îmbogăţit în compusul I din care apoi să se obţină la fel de simplu un produs brut, uşor de purificat ulterior, operaţii care să conducă la un randament cât mai bun de recuperare a compusului I.

În acest scop, fracţiunea fenolică izolată din gudronul de lemn [22, 24] având un conţinut de minim 10% I (şi respectiv minim 6% II) s-a distilat la presiune normală rezultând practic trei fracţii (tabelul 4): *Pf*=0-150^{0}C cu un conţinut mic în I; *Pf*=150-220^{0}C cu un conţinut de minim 20% I; *Pf*> 220^{0}C (blaz) cu un conţinut nesemnificativ din I, dar îmbogăţită în II (minum 15%).

În acest fel, s-au realizat două fracţiuni (150-220^{0}C şi > 220^{0}C) îmbogăţite în compuşii I şi II care au necesitat a fi prelucrate ulterior separat, pentru a obţine cei doi compuşi.

Deoarece, este bine cunoscut faptul că operaţiile de precipitare oferă mijloace eficiente de izolare a compuşilor chimici, atunci când condiţiile de lucru sunt bine alese, cercetările au fost îndreptate în direcţia izolării selective a fenolului I sub formă de fenoxid (solid, fig.1).

Cercetările preliminare întreprinse în acest sens au arătat că atât randamentul de recuperare a compusului I dintr-un amestec de fenoli aplicând o operaţie de precipitare selectivă cu hidroxizi alcalini ai fenoxidului I (fig.1), cât şi puritatea ulterioară a fenolului I astfel izolat, sunt condiţionate de : mediul de reacţie (raport solvent/apă), natura hidroxidului (K, Na, sau Ca) şi de raportul reactanţilor (distilat/solvent/hidroxid).

Pe de altă parte, o altă problemă de care s-a ţinut seamă a fost aceea referitoare la aspectul economic implicat de reactivii în lucru (şi eventuala recuperare a acestora), precum şi de evitarea utilizării unor materiale greu de manipulat (ex.inflamabile).

Pornind de la aceste considerente ca urmare a experimentărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că dintre hidroxizii alcalini testaţi (Na, K, Ca) rezultatele cele mai bune se obţin cu KOH circa 47% (concentraţie la care se fabrică în ţara noastră), utilizând ca solvent acetonă sau *i*-propanolul.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele acestor experimente preliminare, care dovedesc posibilitatea recuperării cu randamente bune a compusului I prin precipitarea fenoxidului I' (fig.1).

Deoarece, prin experimentări model s-a constatat că este necesar să se lucreze cu un exces mare atât de acetonă, cât şi de KOH 47%, s-au întreprins în continuare cercetări direct cu fracţia fenolică având *Pf*=150-220^{0}C îmbogăţită prin distilare în compus I (minim 15%), în diferite rapoarte distilat/solvent/hidroxid.

De asemeni, în aceste experimentări au fost efectuate şi variante de lucru în care s-a adăugat şi KCl pentru a favoriza formarea precipitatului de fenoxid I'(fig. 1), ca urmare a unui efect cumulativ, simultan de fenomene : introducerea ionului comun (K); introducerea cristalelor greu solubile în mediu de reacţie ; răcirea mediului de reacţie (efect endoterm prin dizolvarea KCl în mediu de reacţie).

Experimentările întreprinse pentru obţinerea compusului I din fracţia fenolică (*Pf*=150-220^{0}C), utilizând ca solvent acetona, au condus la rapoartele favorabile de reactanţi, distilat/solvent/hidroxid/clorură (1/10/1, 25/1g/g) pentru care se obţine un randament de circa 58% în ceea ce priveşte recuperarea compusului I din această fracţie (fig.2)

Pentru a evita reacţiile secundare nedorite care pot surveni în prelucrări ca urmare a instabilităţii acetonei în special în mediu alcalin (formarea diacetonalcoolului prin condensare aldolică în mediu alcalin a oxidului de mezitil în mediu acid, sau chiar a foronei) proces care, de altfel, a fost constatat experimental, acest solvent a fost înlocuit cu i-propanol, obţinându-se aceleaşi rapoarte favorabile pentru reactanţi (distilat/solvent/hidroxid/clorură, 1/10/1, 25/l g/g) ca şi în cazul acetonei, astfel încât să se realizeze un randament > 50% de recuperare a compusului I din fracţia fenolică (*Pf*=150-220^{0}C(fig.2)).

Pe de altă parte, utilizarea *i*-propanolului ca solvent în locul acetonei este mai recomandabilă, deoarece primul solvent este mai puţin inflamabil [27].

Pentru a elimina operaţia de recuperare prin extracţie L/L a compusului I format din fenoxidul I'(fig.1) prin adaos de HCl, în cazul când acest fenoxid se dizolvă în apă, s-a utilizat ca solvent *i*-propanolol.

O astfel de prelucrare prezintă avantajul că permite recuperarea ionului K sub formă de KCl (insolubil) pe de o parte, iar pe de altă parte că, după distilare şi în acest fel recuperarea solventului, se obţine I-BRUT care, în continuare, se purifică simplu prin distilare la presiune normală (fig.13), realizând un compus I purificat (> 98%).

Filtratul rezultat după izolarea fenoxidului I' (fig.1) conţinând o parte din I' dizolvat şi alţi fenoxizi (de data aceasta solubili), KOH (exces), KCl, *i*-propanol şi apă, prin acidulare şi apoi filtrare, conduce la KCl solid (care se recuperează) şi un extract în *i*-propanol-apă de compuşi fenolici (fig.3).

Prin distilarea la presiune normală a acestui extract s-a obţinut un concentrat fenolic şi *i*-propanol recuperat care în continuare, s-a prelucrat pentru anhidrizare (fig.3).

Concentratul fenolic poate fi prelucrat separat din nou prin concentrare (distilare) pentru a-l îmbogăţi în compusul I sau, împreună cu fracţia fenolică iniţială [23,25] şi apoi, conform modului de lucru descris în figura 3, recuperându-se în acest fel, compusul I.

În tabelul 3 sunt prezentate rezultatele obţinute ca urmare a prelucrărilor aplicate pentru obţinerea compusului I pornind de la fracţia fenolică cu *Pf* 150-220^{0}C abordând modul de lucru descris în figura 3.

În tabelul 4 sunt rezultatele procesului de rafinare prin distilare a compusului I BRUT. Şi în acest caz, fracţiile care conţin cantităţi mici din compusul I, pot fi reciclate în proces pentru recuperarea acestuia.

Compusul I purificat (> 98%) prin însămânţare de cristale de compus pur, la rece(0-5^{0}C) cristalizează în masă, dovedind că prezintă o puritate avansată (care poate fi sporită prin filtrarea acestor cristale (fig.3).

Procedeul descris (fig.3) pentru obţinerea compusului I de puritate > 98% se poate aprecia că este simplu , nu conduce la ape industriale în cantitate mare, care să solicite dipoluare, permite recuperarea unor reactivi şi în acest fel, reciclarea acestora (i-propanol, KCl) rezidiile fenolice rămase în urma prelucrărilor putând fi valorificate ca urmare a conţinutului lor apreciabil de fenol şi crezoli (ex.prin fracţionare şi/sau pentru răşini fenolice), sau utilizate drept combustibil.

Obţinerea compusului II

Ca şi în cazul compusului I, informaţiile literaturii de specialitate privind izolarea compusului II din gudronul de lemn sunt relativ vechi dar şi mai puţine la număr [11, 14, 19-21] implicând după cum s-a arătat operaţii laborioase.

Cercetările întreprinse pe principii similare celor aplicate în cazul compusului I aub dus la concluzia , că acest compus (II) poate fi obţinut din gudronul de lemn, aplicând o secvenţă de lucru descrisă în figura 4, pornind de la fracţiunea fenolică cu *Pf* > 220^{0}C îmbogăţită în compus II(minim 10%) prin distilare la presiune normală a fracţiunei fenolice rezultate din prelucrările anterioare [23,25].

S-a aplicat astfel, într-o primă etapă operaţia de izolare a fenoxidului II' solid (sub formă de sare de Na, fig.1) utilizând ca solvent i-propanolul, în prezenţă de NaCl, în proporţie distilat/solvent/hidroxid/clorură, I/10/2/1/g/g).

Pentru a uşura operaţia ulterioară de purificare, fenoxidul II' solid (fig.1) s-a dizolvat de data aceasta în apă, care apoi a fost acidulată în prezenţă de cărbune de colorant, soluţia s-a filtrat, s-a redecolorat cu cărbune la cald, iar fenolul II s-a izolat prin extracţie L/L cu clorură de metilen (fig.4).

Deoarece compusul II-BRUT-1 astfel obţinut nu corespunde totuşi calitativ pentru a fi purificat satisfăcător, este necesar ca operaţia de precipitare a fenoxidului II' (fig.1) să fie repetată încă o dată, reproducându-se toate operaţiile pentru a ajunge la compusul II-BRUT-2 din care apoi, se obţine uşor prin recristalizare (*i*-propanol în prezenţă de cărbune) un compus II cu o puritate > 98% (fig.4).

În tabelul 5 sunt prezentate rezultatele experimentale privind obţinerea compusului II prin procedeul descris în figura 4.

Din compusul II (> 98%) prin formilare s-a obţinut aldehida siringică [6], certificând în acest fel identitatea acestui fenol, cât şi puritatea sa.

Prin prelucrarea filtratului rezultat după separarea fenoxidului II' (fig.1 şi fig.4) , se recuperează *i*-propanolul (care se deshidratează), NaCl(în cantitate mică) rezultând un reziduu fenolic, care s-a reciclat pentru recuperarea compusului II (după concentrare prin distilare).

Ca şi în cazul compusului I, reziduurile fenolice pot fi valorificate în final pentru obţinerea răşinilor fenolice sau drept combustibil.

Concluzii

Au fost stabilite condiţiile pentru obţinerea 2-metoxifenolului (Guaiacol) şi a 2, 6-dimetoxifenolului (siringiol) prelucrând fracţiunea fenolică izolată din gudronul de lemn într-o secvenţă de lucru implicând următoarele operaţii : obţinerea prin distilare la presiune normală a două fracţiuni fenolice, concentrate în cei doi compuşi ; izolarea din fracţiunile fenolice obţinute a celor doi fenoli prin precipitare sub formă de fenoxizi în mediu de *i*-propanol, în prezenţa clorurilor alcaline corespunzătoare într-un anumit raport distilat/solvent/hidroxid/clorură; reformarea fenolului (în stare brută) în prezenţă de HCl concentrat, purificarea compusului brut.

Cei doi compuşi s-au obţinut cu purităţi mai mari de > 98%.

Procedeul aplicat permite recuperarea unora dintre reactanţi, rezultând reziduuri fenolice, care pot fi valorificate (izolând compuşii de interes pentru răşini fenolice, sau drept combustibil).

Bibliografie

1. STOFBERG, J., Perfumer & Flavorist, **12**, 1987, p.27
2. xxx Flavors & Fragrances, Aldrich, 1990, International Edition, p.12, 22
3. JAUHIAINEN, T.P., C.A., **100**, 1984, 121731f
4. xxx L'actualité Chimique, November 1986, XI
5. BAUER, K., MOLLEKEN, R. şi HOPP, R., Int.Congr.Essent.Oils., 7th, 1977 (Pub.1979), p. 7, 264
6. CONSTANTINESCU, T., POPESCU, O., TUDOR, E. şi RADU, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, 1993, nr.6, p.530
7. ALLEN, H.F.C. şi LEUBINER, W.G., Org.Synthesis Coll, **4**, 1963, p.866
8. PEARL, A.I., J.Amer.Chem.Soc., **70**, 1948, p.1746
9. EVANS, J.R. şi MILNE, A.T., Energy & Fuels, **1**, nr.2, 1987, p.123
10. EVANS, J.R. şi MILNE, A.T., Energy & Fuels, **1**, nr.4, 1987, p.311
11. GOSS, W.A. şi REITER, A.A., Ind.and Chem., February., 1946, p.132
12. BOTEZ, G., MARINESCU, M. şi CIOCHINĂ, A., Studii şi Cercetări Ştiinţifice (Acad.Rom.Fil.Iaşi), anul V, nr.1-2, 1951, p.221
13. ALEXA, V. şi RĂILEANU, M., Studii şi Cercetări Ştiinţifice, (Acad.Rom.Fil.Cluj), **6**, 1956, p.149
14. GALCERAM, M.T., Quimica Analitica, **31**, nr.6, 1977, p.319
15. SEMMING, R. şi NEUMANN, G., C.A., **49**, 1955, 14805 a
16. TISHCHENKO, V.D., VODZINSKAYA, N.A. şi FILIPPOV, A.L., C.A., **51**, 1957, 1068b
17. GINNES, D.J., BANCH, W.A.J. şi LUCCHESE, A.C., C.A., **55**, 1961, 10886e
18. READ, W.D., C.A., **58**, 1963, 10123g
19. SAHINA, A.Y., C.A., **16**, 1922, 3752g
20. METVEEVA, O.Z. şi SLAVYANSKI, A.K., C.A., **68**, 1968, 31276c
21. GOHEEN, W.D. şi MARTIN, B.J., C.A., **68**, 1968, 96956u
22. CONSTANTINESCU, T., BOROŞ, O., BUNEA, P., PAR, B., MEZINCA, O., AVRAM, A., VACARCIUC, I. şi SAMSON, M., Brevet RO nr.95051/27.11.1987
23. CONSTANTINESCU, T., RUSĂNESCU, G., BOROŞ, O., RĂDULESCU, S., VACARCIUC, I., SAMSON, M., PAR, B., MEZINCA, O., AVRAM, A., CĂDARIU, T., BÎRZAN, A.P. şi FRĂŢILĂ, D.Brevet RO, nr.97678/30.01.1989
24. CONSTANTINESCU, T., RUSĂNESCU, G., RĂDULESCU, S., MARINESCU, F., MUTIHAC, L., BUDRUGEAC, S., PURICEL, E. şi STĂNCIOIU, C., Rev.Chim. (Bucureşti), **42**, 1991, nr.1-3, p.44
25. CONSTANTINESCU, T., RUSĂNESCU, G., MARINESCU, F., RĂDULESCU, S., MUTIHAC, L. şi STĂNCIOIU, C., Rev.Chim.(Bucureşti), **42**, nr.6-7, 1991, p.283
26. Aldrich Catalog Handbook of Chemicals, USA, 1990 - 1991, p.496
27. xxx The Merck Index., Tenth Edition, 1983, Merck & Co., Inc., RahWay, N.Y., USA., p.10, 749

Intrat în redacţie : 26 III 1991

IOAN RĂDOI
IOAN ŢĂRANU

Contribuţii la oxidarea electrochimică a *n* - propanolului în mediu bazic

C.Z.: 541.138.2

The possibility of getting carboxylic acids by aliphatic alcohols electrochemical oxidation in a basic medium, on NiOOH electrodes, is presented.
The determinations thus performed rendered possible to establish the optimum working conditions of n- propanol electrochemical oxidation in a batch-wise operation. A continuous operation, 20 A electrolizer was developed and tested based on these results.

Oxidarea electrochimică a alcoolilor alifatici este unul din cele mai studiate procese din electrochimia organică.

Din 1801, când a fost realizată pentru prima dată oxidarea electrochimică a etanolului şi până în prezent au fost elaborate mai multe procedee de oxidare electrochimică atât în fază gazoasă, cât şi în fază lichidă.

Oxidarea în fază gazoasă [1] nu are decât importanţă teoretică. Mult mai studiată a fost oxidarea electrochimică a alcoolilor în fază lichidă. Reacţia se poate desfăşura pe electrozi inerţi, Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ir etc. în mediu acid [2-4], în mediu bazic [5-7], sau în solvenţi organici [8].

Alcoolul reacţionează în stare adsorbită pe electrod, astfel încât metalul electrodului şi starea suprafeţei lui au o influenţă mare asupra reacţiei electrochimice. Oxidarea anodică directă a alcoolilor alifatici la acizii carboxilici sau compuşii carbonilici corespunzători, e destul de dificil de realizat pentru că potenţialele lor de oxidare sunt foarte ridicate. Reacţia se realizează cel mai bine în fază omogenă, cel mai bun solvent fiind acetonitrilul, iar ca electrolit suport se foloseşte tetrafluoroboratul de tetrabutil amoniu [8].

Utilizarea electrozilor de oxizi ai unor metale ca PbO_2, în mediu acid, sau oxizi hidrataţi ca NiOOH, în mediu bazic, este o altă posibilitate de realizare a reacţiei de oxidare electrochimică a alcoolilor alifatici. Pe electrozi de PbO_2 [9-11] în paralel cu acidul se obţine şi esterul corespunzător. Prin uşoara modificare a condiţiilor de lucru se poate obţine preponderent, unul sau altul din cei doi produşi.

Presupunerea că suprafaţa electrodului este implicată în mod direct în oxidarea alcoolilor, ca "extractor" de proton, a fost confirmată prin utilizarea ca anod a NiOOH în mediu bazic [12-17]. Anodul este "activat" înainte de fiecare sinteză şi probabil este vorba şi de o reacţie catalizată de NiOOH a alcoolului adsorbit pe electrod. Regenerarea agentului de oxidare se face pe cale electrochimică.

Ca urmare a studiilor efectuate, în literatură a fost propus următorul mecanism de reacţie :

$$OH^- \underset{K_1}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} (OH)_{ads} + e \qquad (1)$$

$$Ni(OH)_2 + (OH)_{ads} \underset{K_2}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H_2O \qquad (2)$$

$$(R\text{-}OH)_{sol} \underset{K_3}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} (R\text{-}OH)_{ads} \qquad (3)$$

$$NiOOH + (R - OH)_{ads} \xrightarrow{K_4} Ni(OH)_2 + I \qquad (4)$$

$$I + n NiOOH \rightarrow n Ni(OH)_2 + P \qquad (5)$$

$$I - ne \rightarrow P \qquad (6)$$

Prof.dr.ing. IOAN RĂDOI, Universitatea Tehnică - Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. IOAN ŢĂRANU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Laboratorul de Energetică Electrochimică - Timişoara.

unde : I este intermediar de reacţie ;

P- produs de reacţie.

Ecuaţia cinetică a procesului este :

$$i = nFA\,\beta\,\frac{k_1k_2k_3k_4}{k'_1k'_2k'_3}\,c_{R\text{-}OH}\,c_{OH}\exp\left(\frac{F\Phi}{RT}\right)$$

unde : n este număr de electroni ;

A - suprafaţa electrodului ;

β - factorul de rugozitate ;

Φ - potenţialul de electrod.

Din ecuaţia cinetică se observă dependenţa vitezei de reacţie şi de rugozitatea suprafeţei şi nu de grosimea stratului de NiOOH.

Cercetări ulterioare au demonstrat că şi etapa (2) este relativ lentă şi aceasta datorită difuziei limitate a speciei electroactive prin stratul de NiOOH şi $Ni(OH)_2$, în condiţiile în care potenţialul anodului este scăzut fiind limitat de degajarea oxigenului în mediu bazic [18, 19].

În acest context, lucrarea de faţă îşi propune să prezinte determinările efectuate pentru stabilirea condiţiilor optime în care se desfăşoară oxidarea electrochimică a *n*-propanolului pe electrod de NiOOH, în mediu bazic, în procedeu discontinuu ca şi realizarea şi testarea unui electrolizor cu funcţionare continuă.

Partea experimentală

Substanţele folosite pentru efectuarea studiului au fost NaOH şi alcooli - metanol, etanol, *n*-propanol şi *n*-butanol -de puritate p.a. Acestea au fost purificate înainte de utilizare conform metodelor descrise în literatură [21].

Pentru trasarea curbelor de polarizare a fost folosită o celulă de electroliză prevăzută cu agitator magnetic şi termostatată la $25 \pm 0,1^0C$. Electrodul de lucru a fost nichel de înaltă puritate, cu secţiunea de $0,25\ cm^2$. Ca electrod auxiliar a fost folosit un electrod de Pt cu suprafaţa de $0,5\ cm^2$, iar electrod de referinţă a fost electrodul saturat de calomel.

La experimentele preparative celula de electroliză, prevăzută cu refrigerent de reflux, a fost conectată într-un circuit obişnuit de electroliză, în regim galvanostatic.

Pentru determinările efectuate în regim discontinuu au fost folosiţi anozi din nichel de înaltă puritate şi din pulbere de nichel sinterizată. Aceştia din urmă sunt electrozi de tipul celor utilizaţi în realizarea acumulatoarelor alcaline. Catozii au fost în ambele cazuri din Ni. Electrozii au fost aranjaţi în pachet, la o distanţă de 5 mm între ei şi au avut dimensiunile de 53x73x0,3 mm. Pentru studiul procedeului continuu au fost folosiţi electrozi de aceleaşi dimensiuni, dar confecţionaţi din fier nichelat.

Activarea electrozilor utilizaţi la trasarea curbelor de polarizare s-a făcut astfel [20] : după curăţarea şi degresarea suprafeţei electrodului prin electroliză a urmat o polarizare alternativă, într-o soluţie, care conţine $NiSO_4$ 0,1N, CH_3COONa 0,1N şi NaOH 0,002N. Cu ajutorul unui releu de timp polaritatea anodului a fost schimbată din 5 în 5 s, la o densitate de curent de 5-15 A/m^2, timp de 30 min.

Electrodul spălat cu apă distilată este apoi polarizat anodic, într-o soluţie de NAOH 4-6% timp de 15 min, pentru a obţine un strat negru, compact şi uniform de NiOOH. Procedeul a fost repetat de 3 ori. Electrodul astfel preparat a fost spălat cu apă distilată şi folosit imediat la trasarea curbelor de polarizare.

Electrozii folosiţi pentru experimentele preparative au fost activaţi o singură dată, la începutul unei serii de 5-10 determinări. Între sinteze electrozii au fost păstraţi în apă distilată.

Pentru activarea electrozilor sinterizaţi şi a celor din fier nichelat utilizaţi în procedeul continuu, a fost folosită tehnica aplicată la realizarea electrozilor pentru acumulatoarele alcaline. După curăţarea şi degresarea suprafeţei, electrozii au fost scufundaţi într-o soluţie de $NiNO_3$ 10% timp de 10-15 min. Au fost apoi polarizaţi anodic în NaOH 5%, la o densitate de curent de 300 A/m^2 timp de 5 min. Repetarea de 3 ori a procedeului duce la obţinerea unui strat compact de NiOOH. Acest al doilea procedeu este mai rapid şi mai avantajos pentru electrozi cu suprafaţă mare.

Determinările în regim continuu şi discontinuu au fost efectuate cu *n*-propanol. Cantitatea de NaOH a fost corelată cu volumul alcoolului utilizat, asigurându-se un exces de 10-15% NaOH.

Analiza produşilor de reacţie a fost făcută prin titrare conductometrică directă - cu H_2SO_4 - şi indirectă, după acidularea probei până la un *p*H de 1-2 şi retitrare cu NaOH 1N. În cazul titrării directe se determină suma, sarea acidului organic şi carbonat de sodiu. Acidulând până la *p*H 1-2 şi eliminând CO_2-ul se poate determina cu precizie acidul organic, iar prin diferenţă cantitatea de CO_2 formată.

Din soluţia obţinută de la electroliză, după eliminarea alcoolului nereacţionat, acidulare şi extracţie, a fost separat acidul propanoic, care a fost caracterizat prin metodele cunoscute.

Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare trasate în condiţiile menţionate anterior, pentru oxidarea metanolului, etanolului, *n*-propanolului şi *n*-butanolului sunt prezentate în figurile 1, 2, 3 şi 4.

Curba 1 din aceste figuri este trasată în absenţa alcolului şi pe ea se observă un pic la 0,500-0,510 V corespunzător tranziţiei :

$$Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e$$

La introducerea electrodului de Ni în soluţia de NaOH 1N, suprafaţa sa se acoperă cu un strat de $Ni(OH)_2$ insolubil. Polarizând electrodul, la un potenţial de 0,800 V începe degajarea O_2, aşa cum se observă şi de pe curbă.

În prezenţa alcoolului, la concentraţiile specificate în fiecare figură, apar o serie de unde, la acelaşi potenţial la care se realizează şi procesul de oxidare Ni^{2+} la Ni^{3+}. Curenţii limită, care se obţin, cresc cu creşterea concentraţiei alcoolului. O astfel de variaţie este specifică proceselor, care se desfăşoară cu transfer direct de electron între electrod şi alcool. La concentraţii mari, peste 0,25 M, se observă o abatere de la această liniaritate în sensul scăderii curentului limită. Comportarea poate fi explicată prin creşterea adsorbţiei alcoolului pe electrod, odată cu creşterea concentraţiei lui, dar şi prin implicarea alcoolului într-o reacţie chimică, cu NiOOH, ceea ce ar duce la consumarea sa într-un proces, care se realizează fără transfer direct de electron cu electrodul.

Faptul că procesul de oxidare se petrece la acelaşi potenţial la care are loc şi transformarea Ni^{2+} la Ni^{3+}, indiferent de restul hidrocarbonat al alcoolului (de la C_1 la C_4) este un argument în favoarea mecanismului în care să fie implicată o reacţie chimică între alcool şi NiOOH , alături de regenerarea electrochimică a NiOOH.

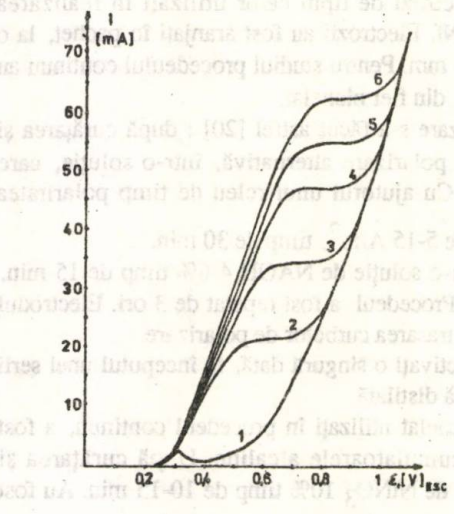


Fig.1. Curbe de polarizare pentru oxidarea metanolului pe electrod de NiOOH; *1* - NaOH 1N; *2* - NaOH 1N + 0,085M CH_3OH; *3* - NaOH 1N + 0,17M CH_3OH; *4* - NaOH 1N + 0,25M CH_3OH; *5* - NaOH 1N + 0,33M CH_3OH; *6* - NaOH 1N + 0,42M CH_3OH

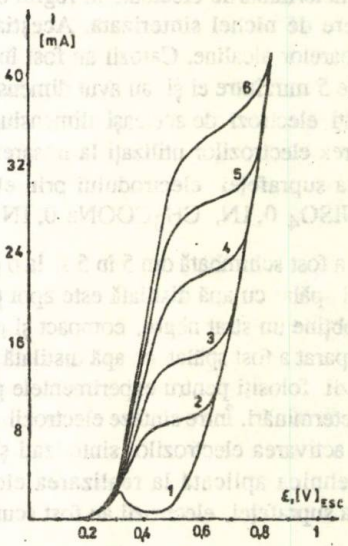


Fig.2.Curbe de polarizare pentru oxidarea etanolului pe electrod de NiOOH : *1* - NaOH 1N; *2* - NaOH 1N + 0,06M EtOH; *3* - NaOH 1N + 0,124M EtOH; *4* - NaOH 1N + 0,17M EtOH; *5* - NaOH 1N + 0,24M EtOH; *6* - NaOH 1N + 0,3M EtOH

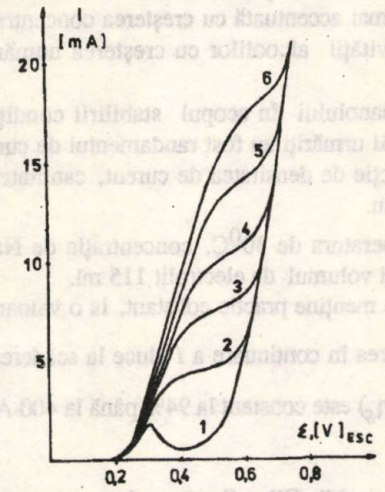


Fig.3. Curbe de polarizare pentru oxidarea n-propanolului pe electrod de NiOOH ; *1* - NaOH 1N; *2* - NaOH 1N + 0,05M PrOH; *3* - NaOH 1N + 0,094M PrOH; *4* - NaOH 1N + 0,14M PrOH ; *5* - NaOH 1N + 0,19M PrOH; *6* - NaOH 1N + 0,23M PrOH

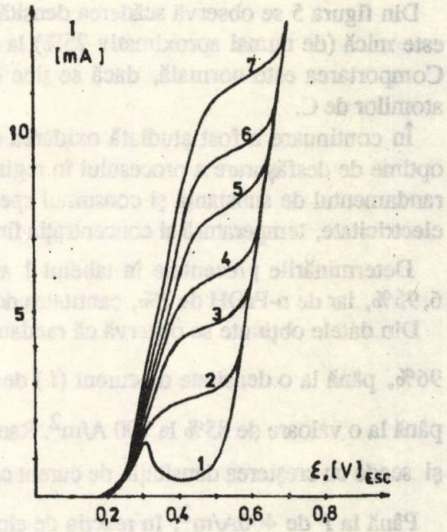


Fig.4.Curbe de polarizare pentru oxidarea n-butanolului pe electrod de NiOOH; *1* - NaOH 1N; *2* - NaOH 1N + 0,04M BuOH; *3* - NaOH 1N + 0,08M BuOH; *4* - NaOH 1N + 0,12M BuOH; *5* - NaOH 1N + 0,16M BuOH; *6* - NaOH 1N + 0,2M BuOH; *7* - NaOH 1N + 0,25M BuOH

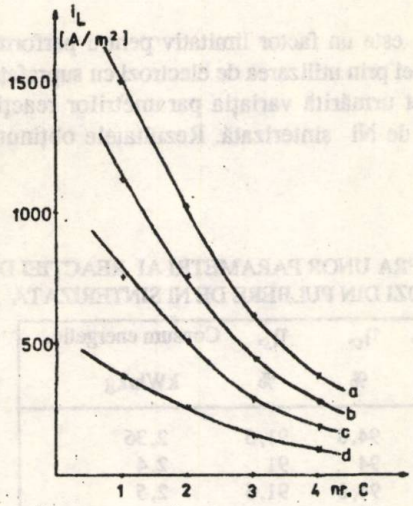


Fig.5.Variaţia densităţii de curent limită cu numărul atomilor de C la o concentraţie a alcoolului de : *a* - 0,2M ; *b* - 0,15M; *c* - 0,1M ; *d* - 0,05M

Tabelul 1

INFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ASUPRA UNOR PARAMETRI AI REACŢIEI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A *n* - PROPANOLULUI

Nr. crt.	i, A/m²	U, V	$c_{EtCOONa}$, %	c_{CO_2}, %	η_C, %	η_S, %	Consum energetic, kWh/kg
1.	100	1,75	10,4	0	95,8	93,7	2,05
2.	200	2,85	10,4	0	95,8	93,7	2,15
3.	300	1,9	10,5	0	96,2	94	2,15
4.	400	2	10,3	0	95	93,2	2,4
5.	500	2,1	9,7	0,03	89	86,5	2,6
6.	600	2,15	9,8	0,08	90,5	87,6	2,65
7.	700	2,2	9,1	0,5	84,5	81,4	2,91

Din figura 5 se observă scăderea densităţii de curent limită de la metanol spre *n*-butanol. Această scădere este mică (de numai aproximativ 25%) la concentraţii mici şi tot mai accentuată cu creşterea concentraţiei. Comportarea este normală, dacă se ţine cont de scăderea reactivităţii alcoolilor cu creşterea numărului atomilor de C.

În continuare a fost studiată oxidarea electrochimică a *n*-propanolului în scopul stabilirii condiţiilor optime de desfăşurare a procesului în regim discontinuu. Parametrii urmăriţi au fost randamentul de curent, randamentul de substanţă şi consumul specific de energie, în funcţie de densitatea de curent, cantitatea de electricitate, temperatură şi concentraţia finală de propionat de sodiu.

Determinările prezentate în tabelul 1 au fost efectuate la temperatura de 30^0C, concentraţia de NaOH 6,95%, iar de *n*-PrOH de 7%, cantitatea de electricitate 50 000 C şi volumul de electrolit 115 ml.

Din datele obţinute se observă că randamentul de curent (η_C) se menţine practic constant, la o valoare de 96%, până la o densitate de curent (i) de circa 400 A/m^2. Creşterea în continuare a i duce la scăderea η_C până la o valoare de 85% la 700 A/m^2. Randamentul de substanţă (η_S) este constant la 94% până la 400 A/m^2 şi scade cu creşterea densităţii de curent ca şi η_C.

Până la i de 400A/m^2, în reacţia de electrod nu se formează sesizabil CO_2. Creşterea în continuare a i, peste această valoare, duce la apariţia CO_2-ului în concentraţii, care cresc puternic cu creşterea densităţii de curent.

Rezultatele obţinute sunt în bună concordanţă cu cele observate din curbele de polarizare. Creşterea i duce la creşterea potenţialului anodului, astfel încât degajarea O_2 este tot mai importantă, creându-se condiţii favorabile oxidării energice, până la degradare, a alcoolului.

Deoarece, aşa cum rezultă din determinările efectuate, i este un factor limitativ pentru performanţele celulei de electroliză, s-a încercat mărirea productivităţii celulei prin utilizarea de electrozi cu suprafaţă reală mai mare decât secţiunea geometrică. În acest scop a fost urmărită variaţia parametrilor reacţiei cu densitatea de curent aparentă pentru electrozi din pulbere de Ni sinterizată. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

INFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT APARENTE ASUPRA UNOR PARAMETRI AI REACŢIEI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A *n* - PrOH PE ELECTROZI DIN PULBERE DE Ni SINTERIZATĂ

Nr. crt.	i, A/m^2	U, V	$c_{EtCOONa}$, %	c_{CO_2}, %	η_C, %	η_S, %	Consum energetic, kWh/kg
1.	400	2	10,2	0	94,8	91,6	2,36
2.	500	2	10,1	0,5	94	91	2,4
3.	600	2,05	10,2	0	94,8	91,6	2,5
4.	700	2,21	10,1	0	94	91	2,55
5.	900	2,2	10	0,2	93	90,5	2,7
6.	1060	2,3	10	0,4	93	90	2,9

Tabelul 3

INFLUENŢA CANTITĂŢII DE ELECTRICITATE (Q) ASUPRA PARAMETRILOR REACŢIEI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A *n* -PrOH

Nr. crt.	Q/Q_t	$c_{EtCOONa}$, %	c_{CO_2}, %	η_C, %	η_S, %	Consum energetic, kWh/kg
1.	0.97	10,4	0	96,5	93	2,26
2.	0,77	8,6	0	99,8	77	2,2
3.	1	10,4	0	93,3	93	2,34
4.	1,06	11,1	0,05	93	98,8	2,35
5.	1,16	11,1	0,07	85,8	98,4	2,54
6.	1,4	11,18	0,1	71	100	3,1

În condiţii de lucru similare cu cele de la determinările anterioare se obţin η_c mari - de 93-95%-până la valori ale densităţii de curent aparente de 1000 A/m^2, cu η_s de 90-92%. CO_2 nu se formează până la o densitate de curent de 700 A/m^2, iar peste această valoare creşterea i duce la creşterea cantităţii de CO_2.

Utilizarea electrozilor sinterizaţi permite creşterea densităţii de curent aparente de 2,5 ori fără scăderea accentuată a η_c.

Condiţiile de lucru au fost : i 400A/m^2, tensiunea pe celulă 2V, temperatura electrolitului 28^{0}C, concentraţia n-PrOH 7%, iar a NaOH 6,95%, volumul de electrolit de 115 ml şi cantitatea de electricitate teoretică (Q_t) 51,720 C.

La raporte Q/Q_t subunitare - de 0,8-0,9 - η_c este mare (98 - 99%), iar η_s este mic, de 75-85%. Creşterea raportului Q/Q_t duce la scăderea η_c şi în acelaşi timp la creşterea η_s. Cele două randamente devin egale cu aproximativ 95% la un Q/Q_t de 0,97, pentru ca la rapoarte peste 1, η_s să crească până la 100%(la 1,4), iar η_c să scadă până la 70%. Această scădere a η_c se datoreşte degajării O_2, care devine tot mai importantă odată cu scăderea concentraţiei alcoolului în soluţia de electrolit. Există astfel posibilitatea fie de a lucra cu η_c ridicate (99%) şi consumuri specifice de energie de 2,2 kWh/kg, dar cu η_s de 75-80%, fie de a asigura conversii ridicate, 99-100%, dar cu η_c de 70% şi consumuri energetice la electroliză de 3,1 kWh/kg.Consumurile specifice de energie sunt exprimate faţă de propionat de sodiu uscat.

Pentru ca volumul soluţiei vehiculată în procesul tehnologic de obţinere a acidului propanoic să fie cât mai mic , este avantajos a se obţine de la electroliză o soluţie de EtCOONa cât mai concentrată.

S-a lucrat la o densitate de curent de 400 A/m^2, cu o tensiune pe celulă de 1,96V şi la o temperatură de 33^{0}C. Datorită solubilităţii scăzute a n-PrOH în soluţia de NaOH, acesta a fost adăugat în porţiuni, pe măsură ce se consumă, având grijă să nu rămână alcool nedizolvat. Cantitatea de NaOH a fost corelată cu cantitatea de alcool introdusă în reacţie.

Se observă că odată cu creşterea concentraţiei finale de EtCOONa de la 10% la 36%(deci de aproape 4 ori) η_c se modifică numai puţin, scăzând de la 96% la 90%, în condiţiile în care η_s este practic constant la 92-93%. Cantitatea de CO_2 creşte cu creşterea concentraţiei de EtCOONa, iar consumul specific de energie este 2,3-2,4 kWh/kg.

Datorită viscozităţii mari a soluţiei, la concentraţii de peste 30% EtCOONa, creşte potenţialul anodului şi se crează condiţii favorabile degradării EtCOONa cu formare de CO_2, aldehide, esteri etc., când şi soluţia devine gălbuie până la galben intens.Până la concentraţii de 25-30% EtCOONa se obţin soluţii limpezi şi incolore.

Determinările prezentate în tabelul 5 au fost efectuate în următoarele condiţii : densitate de curent 400A/m^2, concentraţia de NaOH 6,95% şi de n-PrOH 7%, cantitatea de electricitate de 50 000 C şi volumul de electrolit de 115 ml.

Aşa cum rezultă din valorile experimentale obţinute, creşterea temperaturii de la 20^{0}C la 60^{0}C nu are ca efect modificarea semnificativă a η_c(95-96%) şi a η_s(93-95%). Consumul specific de energie scade de la 20^{0}C până la 60^{0}C cu 17%, în special datorită scăderii tensiunii pe celulă cu creşterea temperaturii.

Tabelul 4

VARIAŢIA PARAMETRILOR REACŢIEI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A n - PrOH CU CONCENTRAŢIA FINALĂ DE PROPIONAT DE SODIU

Nr. crt.	$V_{alc.}$, ml	c_{NaOH}, %	$Q \cdot 10^3$, C	$c_{EtCOONa}$, %	c_{CO_2}, %	η_c %	η_s %
1.	10	8	50	10,4	0	96,5	93
2.	20	16	102	20,5	0,4	94	92,6
3.	30	24	152	29	0,7	92	90
4.	40	32	205	37,2	0,7	95	94
5.	40	32	210	37,7	1	92	96

Tabelul 5

INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA PROCESULUI DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ A *n* - PROPANOLULUI

Nr. crt.	T, ^0C	$c_{EtCOONa}$, %	c_{CO_2}, %	η_c, %	η_s, %	Consum energetic, kWh/kg
1.	20	10,3	0	94,8	92	2,3
2.	25	10,4	0	96,5	93	2,26
3.	29	10,4	0	96,5	93	2,26
4.	35	10,2	0,05	96	92,5	2,3
5.	40	10,5	0,1	97	93,5	2,2
6.	44	10,1	0,1	93	90	2,3
7.	50	10,6	0,1	98,2	94,7	2,02
8.	55	10,4	0,2	96,5	93	1,96
9.	60	10,4	0,3	96,5	93	1,9

Tabelul 6

PARAMETRII OXIDĂRII ELECTROCHIMICE A *n*-PrOH ÎN PROCES CONTINUU

Nr. crt.	Debit, ml/min. alcool	NaOH	$Q \times 10^{-3}$, C	$V_{ieşit}$, ml	$c_{EtCOONa}$, %	η_c, %	η_s, %
1.	0,140	0,614	517	295	33,6	77	99
2.	0,195	0,593	550	325	31	79	91
3.	0,210	0,577	560	330	38	90,1	100
4.	0,230	0,687	400	230	31,8	74	98,7
5.	0,235	0,652	496	320	35	91	95
6.	0,251	0,628	484	295	36,5	90	86
7.	0,270	0,888	530	435	29,5	98,2	87
8.	0,305	0,820	470	407	31	99	76

Pe baza rezultatelor obţinute în experimentele efectuate în regim de lucru discontinuu, a fost realizată şi testată o celulă de electroliză pentru oxidarea *n*-PrOH, cu funcţionare continuă, cu sarcina de 20A şi volumul util de 210 ml . Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 6.

S-a lucrat cu o densitate de curent de 400 A/m^2 şi la o temperatură de 50^0C. Concentraţia soluţiei de NaOH a fost 24,3%.

În funcţie de debitul de alimentare cu alcool şi soluţie de NaOH, se pot obţine soluţii de EtCOONa de diverse concentraţii, până la 38%. Atunci când debitul de alcool este mai mic decât debitul teoretic, de 0,222 ml/min. la sarcina de 20 A/m^2, η_s este mare, atingându-se chiar valori de 99-100%. În aceste condiţii η_c este de numai 80% datorită degajării concomitente a O_2. Creşterea debitului de alcool peste 0,222 ml/min are ca efect scăderea η_s la 80-85% şi creşterea η_c la valori peste 90%. Consumul specific de energie este de 2,2-2,6 kWh/kg, în funcţie de condiţiile de lucru.

Soluţiile obţinute de la electroliză sunt limpezi, incolore şi conţin un exces de 3-4% NaOH şi 1-2% alcool nereacţionat.

După eliminarea alcoolului nereacţionat soluţia de EtCOONa, obţinută de la electroliză, a fost acidulată, iar acidul propanoic a fost separat prin extracţie.Purificarea prin distilare a produsului brut a dus la obţinerea acidului propanoic de puritate peste 99,5%. Caracteristicile fizico-chimice ale produsului obţinut au fost : $T_f = 141^0C$ şi $n_D^{20} = 1,3890$. Spectrul său IR a fost în bună concordanţă cu literatura [21].

Concluzii

Din studiul curbelor de polarizare a reieşit că oxidarea electrochimică a alcoolilor alifatici, C_1-C_4, în mediu bazic, pe electrozi de NiOH se realizează la acelaşi potenţial la care are loc şi transformarea Ni^{2+} la Ni^{3+}. Creşterea concentraţiei alcoolului duce la creşterea densităţii de curent limită. La concentraţii sub $25x10^{-2}M$, creşterea este liniară, în timp ce la concentraţii peste această limită, datorită creşterii adsorbţiei, variaţia nu mai este liniară. Reactivitatea alcoolilor scade, de la C_1 la C_4, scădere care este mai accentuată la concentraţii de alcool mai mari de 0,1M.

Rezultatele obţinute sunt un argument pentru un mecanism de reacţie în care este implicată , alături de reacţia electrochimică, şi o reacţie directă între alcoolul adsorbit pe electrod şi NiOOH.

Cercetările efectuate asupra oxidării electrochimice a *n*-PrOH în regim discontinuu au permis stabilirea condiţiilor optime de lucru. Aceste condiţii sunt : densitatea de curent anodică 400 A/m^2, temperatura electrolitului 40-50^{0}C, concentraţia finală a EtCOONa de 25-30%, iar cantitatea de electricitate cu 25% mai mare decât cea teoretică. În aceste condiţii se obţin randamente de substanţă de 97-98%, cu randamente de curent de 85-90% şi consumuri specifice de energie de 2,3-2,4 kWh/kg.

Este posibilă creşterea densităţii de curent până la 1000 A/m^2, dacă se folosesc electrozi din pulbere de Ni sinterizată.

Utilizând rezultatele obţinute a fost realizată o celulă de electroliză cu funcţionare continuă, cu sarcina de 20 A/m^2. Cu această celulă s-au obţinut soluţii de 28-38% propionat de sodiu, cu η_s de 98-100% şi randament de curent de 80%. Consumul specific de energie a fost 2,2-2,6 kWh/kg. Soluţia care se obţine conţine, în funcţie de debitele de alimentare (cu alcool şi soluţie de NaOH), 1-2% alcool nereacţionat şi 3-4% NaOH.

Din soluţia obţinută de la electroliză a fost izolat acidul propionic de puritate peste 99%.

Cercetările efectuate au permis realizarea unui procedeu continuu de oxidare electrochimică a alcoolilor alifatici.

Bibliografie

1. BOZHAC, N.I. şi SHLYGIN, A.I., UchZap.Dol'nevast.Univ., **8**, 1966, p.51, C.A., **68**,1968, 18134k
2. WEINBERG, N.L., Tehnique of Electroorganic Synthesis , Wiley-Interscience Publication, London, 1974, p.466
3. BURZYK, J. şi ZJAWINY, I., Chem.Stasow., **30**, nr.1, 1986, p.61, C.A., **107**, 1987, 27325h
4. SOKOLOVA, E., Electrochim.Acta, **20**, nr.5, 1975, p.323
5. FICHTER, F., Organische Electrochemie, Steinkoph Verlag, Dresden, 1942, p.89
6. OCON, P., ALONSO, C. şi CELDRAN, R., J.Electroanal.Chem. Interf. Electrochem., **201**, nr.1-2, 1986, p.176, C.A., **105**, 1986, 50743b
7. SCHIMIDT, E., ONICIU, L. şi HABERPUSCH, V., Stud.Univ.Babeş-Bolyai, ser. Chim., **19**, nr.2, 1974, p.55
8. SHONO, T., Electroorganic Chem. as a New Tool in Organic Synthesis Springer Verlag, Berlin-New YorK-Tokyo, 1984, p.29
9. KRYSCHENKO, K.I., FIOSHIN, M.Ya. şi KOKAREV, G.A., Khim.Prom., **45**, nr.7, 1969, p.496
10. FIOSHIN, M.Ya., AVRUTSKAYA, I.A. şi REMOROV, B.S., Electrochimia, **18**, nr.5, 1982, p.678
11. FIOSHIN, M.Ya. şi DZHAFAROV, E.A., Dakl.Akad. Nauk.Azerb.SSR, **21**, nr.5, 1965, p.25
12. FLEISCHMANN, M., KORINEK, K. şi PLETCHER, D., J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, 7, 1972, p.1396
13. VERTES, G., HORANY, G. şi NAGY, F., Magy.Kem.Foly., **74**, nr.4, 1968, p.172
14. HORANY, G., NAGY, F. şi VERTES, G., Magy.Kem.Foly., **75**, nr.9, 1969, p.411
15. VERTES, G., NAGY, F. şi HORANY, G., Magy.Kem.Foly., **75**, nr.9, 1969, p.414
16. REMOROV, B.S., AVRUTSKAYA, I.A. şi FIOSHIN, M.Ya., Electrohimia, **15**, nr.5, 1980, p.723
17. REMOROV, B.S., AVRUTSKAYA, I.A. şi FIOSHIN, M.Ya., Electrohimia, **17**, nr.10, 1981, p. 1547
18. EJOV, B.B., MALANDIN, O., G. şi KYDREASOV, S.N., Electrohimia, **15**, nr.1, 1989, p.86
19. BOCKRIS, J.O'M., Modern Aspect Electrochemistry, nr.2, Butter Worths, London, 1959, p.306
20. xxx Brevet S.U.A., 4,496,440, 1985
21. BECKER, H. şi BERGER, W. ş.a., Organicum, Ed.Ştiinţ. şi Encicl., Bucureşti, 1982, p.691

Intrat în redacţie : 5 II 1991

RODICA VÎLCU
LUMINIŢA SIMOIU
MIRCEA PREDA

Studiul echilibrului lichid-vapori în sisteme binare formate de tetraclorură de carbon cu *n* - propanol şi izobutanol

C.Z.: 541.123.2

Experimental liquid-vapor equilibrium data, obtained at 101,32 kPa in a recirculation still, are presented for the binary systems formed by carbontetrachloride with n-propanol and isobutyl alcohol.
The experimental data were checked for thermodynamic consistecy, by using the coexistence equation of the phases under equilibrium state. The equation has a correction term form non-ideality of the vapor phase.
The consistent data were reduced to the binary parameters in the equation given by Wilson, Renon and Prausnitz, respectively by Gothard, using the version of the maximum likelihood procedure given by Panaitescu including relevant statistical analysis and computation of the parameters of the confidence ellipses.

O mare parte a industriei chimice se ocupă cu operaţii de separare, ca de exemplu distilarea şi rectificarea. Pentru proiectarea instalaţiilor de separare şi pentru stabilirea condiţiilor optime de operare sunt necesare informaţii cantitative şi calitative referitoare la echilibrul de fază şi în special la echilibrul lichid-vapori.

În această lucrare este prezentat studiul echilibrului lichid vapori în sistemele binare formate de tetraclorura de carbon cu *n*-propanol şi respectiv izobutanol.

Metoda experimentală

Datele experimentale de echilibru lichid-vapori pentru sistemele studiate au fost obţinute utilizând un aparat de echilibru, care permite recircularea ambelor faze, prezentat în literatură [1]. Menţinerea presiunii constante s-a realizat folosind un manostat, care este ataşat aparatului. Variaţia presiunii în monostat a fost mai mică decât 50 kPa comparativ cu presiunea atmosferică.

Temperatura de echilibru a fost măsurată cu un termometru cu mercur calibrat faţă de punctele normale de fierbere, dispersia măsurătorilor fiind de 10^{-2} K^2.

Analiza probelor prelevate din faza lichidă şi cea de vapori s-a realizat utilizând un gaz-cromatograf tip Carlo-Erba prevăzut cu detector termic de conductivitate, viteza gazului purtător (azotul) fiind de 60 $ml.min^{-1}$. Temperatura injectorului a fost de 170^0C, iar cea a detectorului a fost de 140^0C. Calibrarea s-a realizat prin metoda standardului intern, iar eroarea maximă de analiză a compoziţiilor fazelor a fost de 0,004 fracţii molare.

Pentru obţinerea datelor experimentale de echilibru lichid-vapori s-au utilizat substanţe cu o puritate de 99.9%, obţinute prin rectificări repetate. Constantele utilizate pentru componenţii puri sunt prezentate în tabelul 1.

Prof.dr.doc. RODICA VÎLCU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie.
Ing. LUMINIŢA SIMOIU şi conf.dr.chim. MIRCEA PREDA, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe.

Tabelul 1

CONSTANTELE FIZICO-CHIMICE ALE COMPONENȚILOR PURI UTILIZATE ÎN CALCUL

Component / Constante fizico-chimice	Tetraclorură de carbon	*n* - Propanol	Izobutanol
Temperatură normală de fierbere, ^0C	76.6	93.3	106.5
Parametrii criterici :			
- Temperatura, K	556.4	536.7	547.7
- Presiunea, atm	45.0	51.0	42.5
- Volumul, ml/mol	276.0	218.5	273.0
Factorul acentric	0.194	0.624	0.588
Constante din ecuația Antoine : *A*	6.89297	1218.581	227.01
B	7.619200	1373.14	193.00
C	7.325700	1246.250	173.00
Volum de referință, ml/mol	257.270	233.00	241.90

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI PENTRU SISTEMUL TETRACLORURA DE CARBON(1) - N PROPANOL(2) ȘI REZULTATELE EVALUĂRII LOR PRIMARE

Date experimentale			Coeficienții de activitate		Energia de exces Gibbs
x_1	y_1	t	γ_1	γ_2	g^E/RT
(fr.molare)		^0C			
0.4800	0.1770	92.800	2.38691	1.00183	0.04350
0.0950	0.2850	90.1000	2.08405	1.01431	0.08262
0.1980	0.4520	86.5000	1.74610	1.00919	0.11770
0.3520	0.5980	83.3000	1.41867	1.04143	0.14940
0.3990	0.6290	82.1000	1.36135	1.08805	0.17380
0.4790	0.6780	80.4000	1.28244	1.16820	0.20016
0.5720	0.7290	79.5000	1.18464	1.24261	0.18989
0.6630	0.7720	78.9000	1.10104	1.36172	0.16787
0.7420	0.7990	78.4000	1.03296	1.60148	0.14556
0.8690	0.8980	77.9000	1.00559	1.63586	0.09690
0.8980	0.9020	76.9000	1.02114	2.15076	0.06931

Tabelul 3

DATELE EXPERIMENTALE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI PENTRU SISTEMUL TETRACLORURA DE CARBON(1) -IZOBUTANOL(2) ȘI REZULTATELE EVALUĂRII LOR PRIMARE

Date experimentale			Coeficienții de activitate		Energia de exces Gibbs
x_1	y_1	t,	γ_1	γ_2	g^E/RT
(fr. molare)		^0C			
0.0090	0.0550	105.90	2.79565	1.02079	0.02974
0.0520	0.2430	101.50	2.38611	1.00273	0.04807
0.1340	0.4540	94.20	2.08630	1.04482	0.13664
0.2210	0.5850	89.40	1.85066	1.06896	0.18804
0.2740	0.6350	86.80	1.73667	1.12289	0.23552
0.3140	0.6810	85.20	1.69771	1.11093	0.23849
0.4090	0.7180	82.80	1.46880	1.26194	0.29481
0.5040	0.7690	81.40	1.32945	1.30567	0.27582
0.5810	0.8120	79.40	1.28805	1.37674	0.28102
0.8410	0.9210	76.90	1.80487	1.70511	0.15327

Rezultatele experimentale şi evaluarea lor primară

Datele experimentale de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare studiate sunt prezentate în tabelele 2 şi 3, împreună cu coeficienţii de activitate calculaţi conform relaţiei :

$$\gamma_i = \frac{Py_i}{P_i^s x_i} \exp \frac{(B_{ii} - v_i)(P - P_i^s) + Py_i^2(2B_{ij} - B_{ij} - B_{ij})}{RT} \qquad (1)$$

$$(i = 1,2)$$

şi energia de exces Gibbs calculată pe baza ecuaţiei :

$$g^e / RT = \sum x_i \ln \gamma_i \qquad (2)$$

Coeficienţii viriali din ecuaţia(1) au fost estimaţi folosind metoda Hayden şi O'Connell [2], iar valorile obţinute au fost reduse la constantele *a* şi *b* din corelaţia dată de Tsonopoulos [3]. Pentru regulile de amestecare date de Prausnitz şi colaboratorii [4] s-a considerat $k_{i,j} = 0,03$. Volumele molare corespunzătoare fazei lichide au fost estimate utilizând ecuaţia Rackett [5].

Pe baza evaluării primare a datelor experimentale s-a constatat că acestea prezintă în cazul ambelor sisteme abateri pozitive de la comportarea ideală.

Analiza consistenţei termodinamice a datelor

Sistemele experimentale au fost verificate din punct de vedere al consistenţei termodinamice, folosind o metodă [6] bazată pe utilizarea ecuaţiei de coexistenţă a fazelor aflate în echilibru, care ia în considerare neidealitatea fazei de vapori. Ecuaţia de coexistenţă scrisă în forma :

$$\frac{dy_1}{dT} = \frac{-2.303 \left[\frac{B_1 x_1}{(C_1 + t)^2} + \frac{B_2 x_2}{(C_2 + t)^2} \right] \frac{y_2 y_1}{(y_1 - y_2)} - y_1 y_2 P (y_2 - y_1) \left(\frac{d\Delta_{12}}{dT} - \frac{\Delta_{12}}{T} \right)}{1 - \frac{2 y_1 y_2 \Delta_{12} P}{RT}} \qquad (3)$$

a fost rezolvată prin integrare numerică folosind formulele predictor-corector Adams [7] :

$$y_{n+1}^p = y_n + h(55y_n - 59f_{n-1} + 37f_{n-2} - 9f_{n-3})/24 \qquad (4)$$

$$y_{n+1}^c = h(9f_{n+1} + 19f_n - 5f_{n-1} + f_{n-2}) \qquad (5)$$

în care *h* este pasul de integrare, iar indicii *p* şi *c* se referă la valoarea estimată, respectiv corectată a compoziţiei fazei de vapori. Valorile $y_1, y_2, \ldots, y_n$ s-au obţinut folosind metoda Runge-Kutta. Pentru evidenţierea erorilor sistematice (SHIFT) s-a utilizat testul statistic Student, obţinându-se în cazul sistemului tetraclorură de carbon - *n* - propanol, valoarea $t = 0.8011 < t_{cr} = 2.202$, iar în cazul sistemului tetraclorură de carbon - izobutanol : $t = 1.6702 < t_{cr} = 2.202$.

Aplicarea testului Abbe [7] folosit pentru evidenţierea erorilor întâmplătoare (TREND), a dus în cazul primului sistem la valoarea $R = 0.5892 > R_{cr} = 0.584$ şi respectiv $R = 1.6702 > R_{cr} = 0.584$ pentru al doilea sistem experimental. Rezultatele obţinute, indică absenţa erorilor sistematice şi a celor întâmplătoare şi ca urmare datele de echilibru lichid-vapori pentru sistemele studiate sunt consistente termodinamic.

Corelarea şi analiza statistică a datelor

Datele consistente termodinamic au fost reduse la parametrii binari din ecuaţiile Wilson [9], Renon şi Prausnitz [10] şi respectiv Gothard [11]. În acest scop s-a utilizat principiul verosimilităţii maxime în varianta propusă de Panaitescu [12], care a permis selectarea statistică a datelor experimentale şi ierarhizarea modelelor pentru soluţii pe baza criteriului ρ a cărui valoare maximă pentru un nivel de semnificaţie α=0.05 este 2.45.

Tabelul 4

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR DE E.L.V DIN SISTEMELE BINARE FORMATE DE TETRACLORURA DE CARBON (TC) CU N-PROPANOL (NP) ŞI IZOBUTANOL (IB)

Sistem experimental	Modelul Wilson				Modelul N.R.T.L.				Modelul Gothard			
	$\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$, J/mol	$\rho/\eta^{1/2}$	ρ	α	$g_{ij}-g_{ii}$, J/mol	$\rho/\eta^{1/2}$	ρ	α	n_i	$\rho/\eta^{1/2}$	ρ	α
TC-NP	-132.36	1260	2.29		2739.09	1788	2.26		1.79	0.257	1.86	
	2865.12	143.1		-48	-80.43	125.3		-40	1.53	0.044		-46
TC-IB	961.15	2433	2.44		1968.70	3403	2.33		2.021	0.509	1.65	
	2420.68	211.9		-43	1182.65	180.1		-45	1.88	0.079		-48

Valorile parametrilor binari calculaţi pentru cele trei modele utilizate, precum şi semiaxele elipselor de încredere şi valorile criteriului statistic ρ sunt prezentate în tabelul 4.

Pentru sistemele studiate s-au obţinut valori ale criteriului ρ mai mici decât valoarea maximă admisă, indicând în ambele situaţii o bună corelare a datelor experimentale de echilibru lichid vapori cu cele trei modele pentru soluţii. De asemenea rezultatele obţinute evidenţiază superioritatea modelului Gothard în corelarea datelor experimentale, obţinându-se în acest caz pentru criteriul ρ cele mai mici valori.

Concluzii

S-au prezentat datele experimentale de echilibru lichid vapori obţinute în condiţii izobare pentru sistemele binare formate de tetraclorura de carbon cu *n* - propanol şi izobutanol.

Datele au fost analizate din punct de vedere al consistenţei termodinamice folosind o metodă bazată pe integrarea numerică a ecuaţiei de coexistenţă a fazelor în care este luată în considerare neidealitatea fazei de vapori.

Datele au fost reduse la parametrii binari din ecuaţiile date de Wilson, Renon şi Prausnitz şi respectiv Gothard. În cazul modelului Gothard s-au obţinut cele mai mici valori ale criteriului statistic ρ, a cărui valoare maximă admisă este 2.45 pentru un nivel de semnificaţie $\alpha = 0.05$.

Bibliografie

1. GOTHARD, F.A., IACOB, C. şi BRASSAT, G., Rev.Chim.(Bucureşti), **20**, 1969, p. 307
2. HAYDEN, Y.G. şi O'CONNELL, J.P., Ind. Eng. Chem., **14**, 1975, p.209
3. TSONOPOLOUS, C.A., I.Ch.E.J., **20**, nr.2, 1974, p. 253
4. PRAUSNITZ, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J., 1969
5. RACKETT, H.G. J.Chem. Eng. Data, **15**, 1970, p.514
6. SIMOIU, L., Isobaric Test for Thermodynamic Consistency, 5-th CODATA Symposium, Liblice, 1991
7. DODESCU, G. şi TOMA, M., Metode de calcul numeric, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1976, p. 219
8. WILSON, G.M., J.Am.Chem.Soc., **86**, 1964, p.127
9. RENON, H. şi PRAUSNITZ, J.M., A.I.Ch.Eng.J., **20**, nr.2, 1974, p.253
10. GOTHARD, F.A., Ind.Eng.Chem. Fundamentals, **24**, nr.3, 1985, p. 300
11. PANAIESCU, G., International Chem.Eng., **25**, 1985, p.688

Intrat în redacţie : 12 VII 1993

HORIA PAVEN
VASILE P. MIHU

Reologia compozitelor polimerice

VIII. Vâscoelasticitatea liniară a compozitelor binare solide cu faze continue

C.Z.: 532.13 : 678.01

Using the non-conventional method of rheological operators in the framework of linear viscoelasticity, the corresponding rheological equation, in the case of solid binary composite with co-continuous phases, is derived and discussed. The extension of Nielsen approach to linear viscoelastic behaviour provides, in a natural manner, relevant informations concerning the quantitative and, especially, qualitative effects, illustrated for some well defined rheological models of components. Interesting features of this method are considered from the standpoint of rheological equations and mixing rules, both for overal morpho-rheological as well as morphological -and rheological-effects respectively.

Diversivitatea şi complexitatea morfologiilor în cazul compozitelor polimerice constituie, pe lângă particularităţile vâscoelastice ale comportării reologice a componenţilor, o sursă semnificativă de complicare a răspunsului compozitului la solicitări termomecanice, astfel încât , pentru evaluarea consecventă a spectrului de comportări potenţiale, se impune adoptarea unor abordări specifice [1-3].

Pe de o parte, trebuie avut în vedere faptul că, de regulă, în cazul abordărilor tradiţionale se urmăreşte exclusiv evaluarea de proprietăţi, definite prin intermediul unor "mărimi caracteristice", pe baza folosirii principiului de corespondenţă elasticitate- vâscoelasticitate (în cazul comportării liniare), astfel încât este natural ca aspectele intrinseci , care controlează de fapt esenţa acestor proprietăţi , să fi fost trecute cu vederea [4] , [5]. Pe de altă parte, întrucât, la urma urmei, este important ca legile de amestec obţinute să se refere la proprietăţi relevante şi, în plus, acestea să poată fi apreciate ca suficient de accesibile pentru a fi utilizate în mod efectiv, rezultă necesitatea diferenţierii raţionale a abordărilor adoptate [6].

Particularităţile morfologice în cazul compozitelor polimerice sunt reflectate, în principiu, de tipurile generice de compozite - fază continuă/fază dispersă, fază continuă/fază continuă şi, eventual, combinaţii ale acestora. În mod corespunzător, legile de mediere pentru variabilele reologice specifice sunt de tipuri diferite, bine definite, rezultând legi de comportare şi, în ultimă instanţă, legile de amestec [7,8]. Desigur, aproximaţiile tradiţionale corespunzătoare - Takayanagi [6,9], a medierilor compozite [11] şi respectiv Nielsen [12-16] pot fi generalizate şi în cazul comportării vâscoelastice liniare, utilizând metoda operatorilor reologici, obţinându-se informaţii fundamentale semnificative cu privire la aspectele fenomenologice ale comportării reologice pentru compozitele polimerice.

Legi de comportare şi legi de amestec în aproximaţia Nielsen

După cum s-a mai menţionat, configuraţia morfologică specifică unui compozit binar cu ambele faze continue, determină, în mod firesc, un anumit tip, bine definit, de răspuns reologic.

În consecinţă, în cazul compozitului binar *a/b*, caracterizat printr-o morfologie în care există o distribuţie continuă a celor două faze, este de aşteptat ca răspunsul reologic al compozitului să se "compună" din

Dr.fiz. HORIA PAVEN, ICECHIM - Bucureşti. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice.
Prof.dr. doc. VASILE P. MIHU, Universitatea - Bucureşti. Facultatea de Fizică.

contribuţiile ponderate ale fiecărui component în parte, precum şi din contribuţia corespunzătoare răspunsului concomitent al ambilor componenţi. Din considerente de mediere a variabilelor reologice naturale, rezultă că acest " răspuns concomitent" este de tip Reuss (R) [12, 13].

Pentru stabilirea formei concrete a ecuaţiei reologice a compozitului este necesară , în primul rând, precizarea formei ecuaţiilor reologice ale componenţilor, în speţă - în cazul comportării vâscoelastice liniare a componenţilor *a* şi *b*.

$$P_a\sigma_b = Q_a\varepsilon_a \tag{1.1}$$

$$P_b\sigma_a = Q_b\varepsilon_b \tag{1.2}$$

unde P_a, Q_a şi P_b, Q_b, respectiv σ_a, ε_a şi σ_b, ε_b au semnificaţia obişnuită [7]. Pe de altă parte, în virtutea "răspunsului concomitent" de tip Reuss, trebuie considerată şi o ecuaţie reologică de forma :

$$P_{(\mathcal{R})}\,\sigma_{(\mathcal{R})} = Q_{(\mathcal{R})}\,\varepsilon_{(\mathcal{R})} \tag{1.3}$$

unde operatorii reologici $P_{(\mathcal{R})}$, $Q_{(\mathcal{R})}$ şi variabilele reologice $\sigma_{(\mathcal{R})}$, $\varepsilon_{(\mathcal{R})}$ se definesc prin relaţii formal similare celor consacrate, cu menţiunea că "fracţiile de volum" au, de această dată, o semnificaţie aparte. Cu alte cuvinte, aceste "fracţii de volum" evidenţiază, în virtutea considerentelor menţionate, separarea specifică a diferitelor contribuţii la răspunsul reologic global, considerându-se că fracţiile de volum reale v_a, v_b se exprimă prin relaţiile :

$$v_a = v'_a + v_a'' \,,\quad v_b = v'_b + v_b'' \,,\quad v_a + v_b = 1 \tag{1.4}$$

În consecinţă, particularităţile reologice sunt evaluate prin intermediul a trei parametri independenţi.

Relaţiile de mediere pentru variabilele reologice caracteristice sunt, în cazul considerat, de forma tipică aproximaţiei Nielsen ($\mathcal{N}$) :

$$\begin{aligned}
&\sigma_{(\mathcal{N})} = v_a''\sigma_a + v_b''\,\sigma_b + v''_{(\mathcal{R})}\sigma_{(\mathcal{R})} \equiv \sigma \\
&\varepsilon_{(\mathcal{N})} = \varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_{(\mathcal{R})} \equiv \varepsilon \\
&\varepsilon_{(\mathcal{R})} = v_a\varepsilon_a + v_b\varepsilon_b \,,\quad \sigma_{(\mathcal{R})} = \sigma_a = \sigma_b
\end{aligned} \tag{1.5}$$

iar operatorii reologici $P_{(\mathcal{R}')}$, $Q_{(\mathcal{R}')}$ se definesc prin relaţiile :

$$P_{(\mathcal{R})} = v'_a P_a Q_b + v'_b P_b Q_a \,,\quad Q_{(\mathcal{R})} = Q_a Q_b \tag{1.6}$$

Ţinând seama de relaţiile (1.1.)-(1.6.), se obţine o lege de comportare, exprimată prin ecuaţia reologică :

$$P_{(\mathcal{N})}\,\sigma = Q_{(\mathcal{N})}\,\varepsilon \tag{1.7}$$

unde :

$$\begin{aligned}
&P_{(\mathcal{N})} = v'_a P_a^2 P_b Q_b + v_b' P_a P_b^2 Q_a \\
&Q_{(\mathcal{N})} = r P_a^2 Q_b^2 + s P_b^2 Q_a^2 + t P_a P_b Q_a Q_b \,,
\end{aligned} \tag{1.7'}$$

iar "funcţiile morfologice" r, s, t se exprimă prin intermediul parametrilor de modelare, conform relaţiilor :

$$r = v_a' v_b'' \,,\quad s = v_a'' v_b' \,,\quad t = v_a' v_a'' + v_b' v_b'' + v_a' + v_b' \tag{1.7''}$$

Aşadar, în cazul unui compozit *a/b* ai cărui componenţi se caracterizează printr-o comportare vâscoelastică liniară, iar din punct de vedere morfologic ambele faze sunt continue, ecuaţia reologică a compozitului evidenţiază, în general, tot o comportare vâscoelastică liniară. Desigur, comportarea reologică a compozitului poate să difere calitativ (sau numai cantitativ) de comportarea reologică a componenţilor, astfel încât efectele morfologice se manifestă, corespunzător, sub formă calitativă sau, eventual, exclusiv cantitativă. Într-adevăr, comparând ecuaţia reologică pentru compozit (1.7), (1.7') cu ecuaţiile reologice ale componenţilor - (1.1) şi respectiv (1.2) -aceste efecte sunt reflectate convingător, forma concretă de manifestare depinzând într-un mod bine determinat atât de parametrii morfologici, prin intermediul funcţiilor morfologice, cât şi de parametrii reologici, determinaţi de tipul comportării reologice a componenţilor.

O proprietate semnificativă a operatorilor reologici în cazul compozitelor cu faze continue constă în simetria lor în raport cu permutarea componenţilor :

$$P_{(\mathcal{N})}(a,b) = P_{(\mathcal{N})}(b,a) \quad , Q_{(\mathcal{N})}(a,b) = Q_{(\mathcal{N})}(b,a), \tag{1.8}$$

legea de comportare fiind, cu alte cuvinte, invariantă la schimbarea reciprocă a componenţilor. De fapt, ca rezultat al caracterului continuu al ambelor faze, era de aşteptat ca legea de comportare reologică a compozitului să nu fie afectată de particularizarea descriptivă a componenţilor.

Utilizând legea de comportare (1.7), (1.7') se poate obţine legea de amestec pentru modulul de deformabilitate în cazul comportării vâscoelastice liniare, $\mathcal{M}$, rezultând

$$\mathcal{M}_{(\mathcal{N})} = v_a'\mathcal{M}_a + v_b'\mathcal{M}_b + \frac{(v_a'' + v_b'')\,\mathcal{M}_a\mathcal{M}_b}{v_a''\mathcal{M}_a + v''b\mathcal{M}_b} \tag{1.9}$$

Desigur, în funcţie de reprezentarea considerată, se obţine legea de amestec pentru modulul de elasticitate complex $M^*(\omega, T)$, în reprezentarea frecvenţă, temperatură (ω, T) :

$$M^*_{(\mathcal{N})}(\omega, T) = v'_a M_a^*(\omega, T) + v'_b M_b^*(\omega, T) + \frac{(v_a'' + v''_b)\,M_a^*(\omega, T)\,M_b^*(\omega, T)}{v_a'' M_a^*(\omega, T) + v_b'' M_b^*(\omega, T)} \tag{1.9'}$$

şi respectiv legea de amestec pentru modulul de deformabilitate izocinetic, respectiv cvasistatic, $M(t, T)$, în reprezentarea timp, temperatură (t, T)

$$M_{(\mathcal{N})}(t, T) = v_a' M_a(t, T) + v_b' M_b(t, T) + \frac{(v_a'' + v_b'')M_a(t, T)M_b(t, T)}{v_a'' M_a(t, T) + v_b'' M_b(t, T)} \tag{1.9''}$$

Simetria legilor de amestec pentru modulul de deformabilitate în raport cu permutarea componenţilor reflectă în mod firesc simetria specifică existentă în legea de comportare reologică, consecinţă nemijlocită a proprietăţilor de simetrie a operatorilor reologici (1.8).

Efecte morfo-reologice

Existenţa efectelor morfo-reologice în compozite binare cu componenţi cu comportare vâscoelastică liniară şi distribuţia continuă a fazelor a fost sugerată convingător de legile de comportare reologică (1.7), (1.7'). Desigur, evidenţierea modului concret de manifestare a acestor efecte şi identificarea particularităţilor corespunzătoare implică precizarea, pentru componenţi, a unor modele specifice de comportare reologică aparţinând spectrului vâscoelasticităţii liniare. În consecinţă, luând în considerare astfel de comportări reologice posibile, este natural să se aibă în vedere :

- modelul Hook (H)

$$\sigma = q_0\varepsilon \ , \tag{2.1}$$

deci

$$P_a = 1;\ Q_a = q_{a,0} \text{ şi } P_b = 1,\ Q_b = q_{b,0} \ ;$$

- modelul Kelvin-Voigt (KV)

$$\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon \ , \tag{2.2}$$

deci

$$P_a = 1,\ Q_a = q_{a,0} + q_{a,1}D \text{ şi } P_b = 1,\ Q_b = q_{b,0} + q_{b,1}D \ ;$$

- modelul Zener (Z)

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon \tag{2.3}$$

deci

$$P_a = p_{a,0} + p_{a,1}D;\ Q_a = q_{a,0} + q_{a,1}D,$$

şi

$$P_b = p_{b,0} + p_{b,1}D;\ Q_b = q_{b,0} + q_{b,1}D$$

Pe baza acestor modele de comportare reologică pentru componenţii a, şi b se obţin, în principiu, nouă cazuri de compozite, dintre care, în virtutea relaţiilor de simetrie (1.8), doar şase sunt distincte şi anume : *H/H, H/KV, H/Z, KV/KV, KV/Z* şi *Z/Z*. Ecuaţiile reologice pentru fiecare caz în parte şi legile de amestec pentru parametrii reologici corespunzători se prezintă în continuare. Astfel , pentru

- Compozitul H/H

$$p_0\sigma = q_0\varepsilon \ , \tag{2.4}$$

unde

$$p_0 = v'_a q_{b,0} + v'_b q_{a,0}$$

$$q_0 = rq^2_{b,0} + sq^2_{a,0} + tq_{a,0}q_{b,0}$$

-Compozitul *H/KV*

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon + q_2 D^2\varepsilon \quad , \tag{2.5}$$

unde

$$p_0 = v'_a q_{b,0} + v'_b q_{a,0} \quad , p_1 = v'_a q_{b,1} \quad ;$$

$$q_0 = rq^2_{b,0} + sq^2_{a,0} + tq_{a,0}q_{b,0} \quad ,$$

$$q_1 = 2rq_{b,0}q_{b,1} + tq_{a,0}q_{b,0} \quad ,$$

$$q_2 = rq^2_{b,1}$$

-Compozitul *H/Z*

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma + p_2 D^2\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon + q_2 D\varepsilon \quad , \tag{2.6}$$

unde

$$p_0 = v'_a p_{b,0}q_{b,0} + v'_b p^2_{b,0}q_{a,0}$$

$$p_1 = v'_a(p_{b,0}q_{b,1} + p_{b,1}q_{b,0}) + 2v'_b p_{b,0}p_{b,1}q_{a,0}$$

$$p_2 = v'_a p_{b,1}q_{b,1} + v'_b p^2_{b,1}q_{a,0} \; ; \; q_0 = rq^2_{b,0} + sp^2_{b,0}q^2_{a,0} +$$

$$+ tp_{b,0}q_{a,0}q_{b,0} \quad , \; q_1 = 2rq_{b,0}q_{b,1} + 2sp_{b,0}p_{b,1}q^2_{a,0} +$$

$$+ t(p_{b,0}q_{b,1} + p_{b,1}q_{b,0})\, q_{a,0} \quad , \; q_2 = rq^2_{b,1} +$$

$$+ sp^2_{b,1}q^2_{a,0} + tp_{b,1}q_{a,0}q_{b,1}$$

- Compozitul *KV/KV*

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon + q_2 D^2\varepsilon \quad , \tag{2.7}$$

unde

$$p_0 = v'_a q_{b,0} + v'_b q_{a,0} \quad ,$$

$$p_1 = v'_a q_{b,1} + v'_b q_{a,1} \quad ;$$

$$q_0 = rq^2_{b,0} + sq^2_{a,0} + tq_{a,0}q_{b,0} \quad ,$$

$$q_1 = 2rq_{b,0}q_{b,1} + 2sq_{a,0}q_{a,1} + t(q_{a,0}q_{b,1} + q_{b,0}q_{a,1}) \quad ,$$

$$q_2 = rq^2_{b,1} + sq^2_{a,1} + tq_{a,1}q_{b,1}$$

- Compozitul *KV/Z*

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma + p_2 D^2\sigma + p_3 D^3\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon + q_2 D^2\varepsilon + q_3 D^3\varepsilon + q_4 D^4\varepsilon \quad , \tag{2.8}$$

unde

$$p_0 = v'_a p_{b,0}\, q_{b,0} + v'_b p^2_{b,0}q_{a,0}$$

$$p_1 = v'_a(p_{b,0}q_{b,1} + p_{b,1}q_{b,0}) + v'_b p_{b,0}(2p_{b,1}q_{a,0} + p_{b,0}q_{a,1}) \quad ,$$

$$p_2 = v'_a p_{b,1}q_{b,1} + v'_{b,1}(p_{b,1}q_{a,0} + 2p_{b,0}q_{a,1}) \quad ,$$

$$p_3 = v'_b p^2_{b,1}q_{a,1} \; ; \; q_0 = rq^2_{b,0} + sp^2_{b,0}q^2_{a,0} + tp_{b,0}q_{a,0}q_{b,0} \quad ,$$

$$q_1 = 2rq_{b,0}q_{b,1} + 2sp_{b,0}q_{a,0}(p_{b,0}q_{a,1} + p_{b,1}q_{a,0})$$

$$+ t[p_{b,0}(q_{a,0}q_{b,1} + q_{b,0}q_{a,1}) + p_{b,1}q_{a,0}q_{b,0}],$$

$$q_2 = rq^2_{b,1} + sp^2_{b,0}q^2_{a,1} + p^2_{b,1}q^2_{a,0} + 4p_{b,0}p_{b,1}q_{a,0}q_{a,1}) +$$

$$+ t[p_{b,0}q_{a,1}q_{b,1} + p_{b,1}(q_{a,0}q_{b,1} + q_{b,0}q_{a,1})] \quad ,$$

$$q_3 = 2s(p_{b,0}q_{a,1} + p_{b,1}q^a_{,0})p_{b,1}q_{a,0} + tp_{b,1}q_{a,1}q_{b,1} \quad ,$$

$$q_4 = sp^2_{b,1}q^2_{a,1}$$

- Compozitul *Z/Z*

$$p_0\sigma + p_1 D\sigma + p_2 D^2\sigma + p_3 D^3\sigma + p_4 D^4\sigma = q_0\varepsilon + q_1 D\varepsilon + q_2 D^2\varepsilon + q_3 D^3\varepsilon + q_4 D^4\varepsilon \quad , \tag{2.9}$$

unde

$$p_0 = v'_a p^2_{a,0} p_{b,0} q_{b,0} + v'_b p_{a,0} p^2_{a,0} q_{a,0} ,$$

$$p_1 = v'_a p_{a,0} [p_{a,0}(p_{b,0} q_{b,1} + p_{b,1} q_{b,0}) + 2p_{b,0} p_{a,1} q_{b,0}] +$$

$$+ v'_b p_{b,0} [p_{b,0}(p_{a,0} q_{a,1} + p_{a,1} q_{a,0}) + 2p_{a,0} p_{b,1} q_{a,0}] ,$$

$$p_2 = v'_a [p^2_{a,0} p_{b,1} q_{b,1} + p^2_{a,1} p_{b,0} q_{b,0} + 2p_{a,0} p_{b,0} \times$$

$$\times (p_{b,0} q_{b,1} + p_{b,1} q_{b,0})] + v'_b [p^2_{b,0} p_{a,1} q_{a,1} +$$

$$+ p_{a,0} p^2_{b,1} q_{a,0} + 2p_{b,0} p_{b,1} (p_{a,0} q_{a,1} + p_{a,1} q_{a,0}] ,$$

$$p_3 = v'_a p_{a,1} [2p_{a,0} p_{b,1} q_{b,1} + p_{a,1} (p_{b,0} q_{b,1} + p_{b,1} q_{b,0})] +$$

$$+ v'_b p_{b,1} [2p_{b,0} p_{a,1} q_{a,1} + p_{b,1} (p_{a,0} q_{a,1} + p_{a,1} q_{a,0})] ,$$

$$p_4 = v'_a p^2_{a,1} p_{b,1} q_{b,1} + v'_b p_{a,1} p^2_{b,1} q_{a,1} ;$$

$$q_0 = r p^2_{a,0} q^2_{b,0} + s p^2_{b,0} q_{a,0} + t p_{a,0} p_{b,0} q_{a,0} q_{b,0} ,$$

$$q_1 = 2r p_{a,0} q_{b,0} (p_{a,0} q_{b,1} + p_{a,1} q_{b,0}) + 2s p_{b,0} q_{a,0} \times$$

$$\times (p_{b,0} q_{a,1} + p_{b,1} q_{a,0}) + t [p_{a,0} p_{b,0} (q_{a,0} q_{b,1} +$$

$$q_{b,0} q_{a,1}) + (p_{a,0} p_{b,1} + p_{b,0} p_{a,1}) q_{a,0} q_{b,0}] ,$$

$$q_2 = r(p^2_{a,0} q^2_{b,1} + p^2_{a,1} q^2_{b,0} + 4p_{a,0} p_{a,1} q_{b,0} q_{b,1}) +$$

$$+ s(p^2_{b,0} q^2_{a,1} + p^2_{b,1} q^2_{a,0} + 4p_{b,0} p_{b,1} q_{a,0} q_{a,1}) +$$

$$+ t[p_{a,0} p_{b,0} q_{a,1} q_{b,1} + p_{a,1} p_{b,1} q_{a,0} q_{b,0} +$$

$$+ (p_{a,0} p_{b,1} + p_{b,0} p_{a,1})(q_{a,0} q_{b,1} + q_{b,0} q_{a,1})] ,$$

$$q_3 = 2r p_{a,1} q_{b,1} (p_{a,0} q_{b,0} + p_{a,1} q_{b,0}) +$$

$$+ 2s p_{b,1} q_{a,1} (p_{b,0} q_{a,1} + p_{b,1} q_{a,0}) +$$

$$+ t [(p_{a,0} p_{b,1} + p_{b,0} p_{a,1}) q_{a,1} q_{b,1} + p_{a,1} p_{b,1} \times$$

$$\times (q_{a,0} q_{b,1} + q_{b,0} q_{a,1})] ,$$

$$q_4 = r p^2_{a,1} q^2_{b,1} + s p^2_{b,1} q^2_{a,1} + t p_{a,1} p_{b,1} q_{a,1} q_{b,1}$$

Forma legilor de comportare descrise de ecuaţiile reologice (2.4)-(2.9) permite o evaluare consecventă a efectelor morfo-reologice potenţiale, iar expresiile corespunzătoare legilor de amestec pentru parametrii reologici evidenţiază modul concret în care parametrii reologici ai compozitului depind de parametrii reologici ai componenţilor, compoziţie şi morfologie.

Din punctul de vedere al cauzelor reologice, care controlează proprietăţile compozitului se constată, în primul rând, faptul că doar în cazul compozitului *H/H* (2.4), ai cărui componenţi se caracterizează printr-o comportare extrem de idealizată, de tip elastic-liniar, ordinul ecuaţiei reologice a compozitului este identic cu cel al componenţilor (OO); în consecinţă, efectul morfo-reologic este de tip cantitativ, reflectându-se exclusiv în forma legilor de amestec pentru parametrii reologici de acelaşi tip (p_0, q_0) şi, la urma urmei, în mod corespunzător în expresia modulului de elasticitate (q_0/p_0). În toate celelate cazuri, chiar şi atunci când doar unul din componenţi prezintă anumite nuanţe de comportare vâscoelastică liniară, compozitul în ansamblu se caracterizează printr-o comportare vâscoelastică liniară, de regulă diferită ca ordin al ecuaţiei reologice corespunzătoare şi mai complexă (superioară) decât a componenţilor. Astfel, în cazul compozitului *H/KV* (2.5) se constată o modificare a ordinului ecuaţiei reologice (în raport cu ecuaţia corespunzătoare componentului cu comportarea reologică mai complexă) de la 01 la 12, efectul final fiind similar compozitului *KV/KV*, deşi în acest din urmă caz ambii componenţi se caracterizează printr-o ecuaţie reologică de ordinul 01. Pe de altă parte, în cazul compozitului *H/Z* (2.6), când unul din componenţi prezintă o comportare de tip solid vâscoelastic liniar standard (*Z*) modificarea ecuaţiei reologice este de tip calitativ, ordinul schimbându-se de la 11 la 22, în timp ce în cazul compozitului *KV/Z* efectul morfologic

calitativ este sensibil superior-modificare de la 11 la 34. În sfârşit, pentru compozitul *Z/Z* (2.9), când ambii componenţi prezintă comportări calitativ similare (dar cantitativ diferite între ele), efectul morfologic este semnificativ, înregistrându-se o variaţie a ordinului ecuaţiei reologice de la 11 la 44.

Un rezultat firesc al complicării efectelor morfo-reologice de factură morfologică, în funcţie de creşterea complexităţii comportării reologice a componenţilor, îl constituie modificarea legilor de amestec pentru parametrii reologici şi, în consecinţă, creşterea numărului parametrilor reologici, implicit a numărului legilor de amestec corespunzătoare. Astfel, dacă pentru compozitul *H/H* se obţin, corespunzător celor doi parametri reologici, două legi de amestec, în cazul compozitelor *H/KV* şi *KV/KV* rezultă câte cinci legi de amestec, pentru compozitul *H/Z* - şase, pentru compozitul *KV/Z* - nouă şi în sfârşit, în cazul compozitului *Z/Z* se obţin corespunzător celor zece patrametri reologici - zece legi de amestec primare.

O prezentare succintă a efectelor morfo-reologice este dată în tabelul 1, în care se evidenţiază, în funcţie de tipul compozitului , ordinul ecuaţiei reologice corespunzătoare diferitelor aproximaţii morfologice - Nielsen ($\mathcal{N}$), fundamentale - Voigt ($\mathcal{V}$) şi respectiv Reuss ($\mathcal{R}$), prentru morfologia fază continuă/fază dispersă - Takayanagi ($\mathcal{T}$) şi, în sfârşit, corespunzând morfologiilor modelate prin aproximaţia medierii compozite ($\mathcal{A}$, $\mathcal{H}$).

Se constată că, exceptând cazul compozitului *H/H*, pentru care indiferent de aproximaţia morfologică efectele sunt de tip cantitativ, în restul cazurilor aproximaţia Nielsen furnizează ecuaţii reologice calitativ superioare celor obţinute în aproximaţiile ($\mathcal{V}$) sau ($\mathcal{R}$), diferenţierile amplificându-se pe măsura complicării comportării reologice a componenţilor. În plus, se observă că morfologia fază continuă/fază continuă generează efecte calitativ superioare celor induse de morfologia fază continuă/fază dispersă de tip ($\mathcal{T}$) pentru compozitele *H/KV*, *H/Z*, *KV/Z*, *Z/KV* şi *Z/Z*, în celelalte cazuri efectele fiind de tip cantitativ. Pe de altă parte, se remarcă o similitudine între ordinele ecuaţiilor reologice în aproximaţiile ($\mathcal{N}$) şi ($\mathcal{A}$), deosebirea principală constând în disponibilitatea net diferită a celor două aproximaţii de a modela particularităţile morfologice, rezultat nemijlocit al legilor de mediere folosite pentru variabilele reologice naturale. În sfârşit, se poate menţiona faptul că aproximaţia ($\mathcal{H}$) furnizează, de regulă, ecuaţii reologice de ordinul cel mai ridicat, cu excepţia compozitelor *H/H* (OO), *H/Z* (22) şi *Z/Z* (44), când aproximaţiile ($\mathcal{N}$) şi ($\mathcal{H}$) conduc la ecuaţii reologice de acelaşi ordin.

Prezentarea modului specific de manifestare a diferitelor efecte de factură morfologică sau reologică în cadrul efectelor morfo-reologice globale permite, în plus, obţinerea unor informaţii utile cu privire la capacitatea compozitelor considerate de a prezenta tipuri bine definite de comportări reologice.În consecinţă, este indicată gruparea compozitelor de diferite morfologii în funcţie de criteriul ordinului ecuaţiei reologice, având în vedere, în acelaşi timp, şi faptul că ecuaţii reologice de acelaşi ordin implică, în funcţie de morfologie, legi de amestec diferite pentru parametrii reologici.

Desigur, aceste diferenţieri cantitative şi cu atât mai mult cele calitative, existente în cazul compozitelor caracterizate prin ecuaţii reologice de ordin diferit, determină răspunsuri reologice ale compozitelor, cantitativ sau calitativ, diferite.

Tabelul 1

Compozitul	Ordinul ecuaţiei reologice					
a/b	($\mathcal{N}$)	($\mathcal{V}$)	($\mathcal{R}$)	($\mathcal{T}$)	($\mathcal{A}$)	($\mathcal{H}$)
H/H (00/00)	00	00	00	00	00	00
H/KV (00/01)	12	01	11	01	12	22
KV/H (01/00)	12	01	11	12	12	22
H/Z (00/11)	22	11	11	22	22	22
Z/H (11/00)	22	11	11	22	22	22
KV/KV (01/01)	12	01	12	12	12	23
KV/Z (01/11)	34	12	22	23	34	44
Z/KV (11/01)	34	12	22	33	34	44
Z/Z (11/11)	44	22	22	33	44	44

Tabelul 2

Ordinul ecuației reologice	Compozitul (Aproximația morfologică)
00	$\frac{H/H}{(\mathcal{V}),(\mathcal{R}),(\mathcal{A}),(\mathcal{H}),(\mathcal{T}),(\mathcal{N})}$
01	$\frac{H/KV}{(\mathcal{V}),(\mathcal{T})}\ \frac{KV/KV}{(\mathcal{V})}$
11	$\frac{H/KV}{(\mathcal{R})}\ \frac{H/Z}{(\mathcal{V}),(\mathcal{R}),(\mathcal{T})}$
12	$\frac{H/KV}{(\mathcal{A}),(\mathcal{N})}\ \frac{KV/H}{(\mathcal{T})}\ \frac{KV/KV}{(\mathcal{R}),(\mathcal{A}),(\mathcal{T}),(\mathcal{N})}\ \frac{KV/Z}{(\mathcal{V})}$
22	$\frac{H/KV}{(\mathcal{H})}\ \frac{H/Z}{(\mathcal{A}),(\mathcal{H}),(\mathcal{N})}\ \frac{Z/Z}{(\mathcal{T})}\ \frac{KV/Z}{(\mathcal{R})}\ \frac{Z/Z}{(\mathcal{V})}$
23	$\frac{KV/KV}{(\mathcal{H})}\ \frac{KV/Z}{(\mathcal{T})}$
33	$\frac{Z/KV\ ,\ KV/Z}{(\mathcal{T})}$
34	$\frac{KV/Z}{(\mathcal{A}),(\mathcal{N})}$
44	$\frac{KV/Z}{(\mathcal{H})}\ ,\ \frac{Z/Z}{(\mathcal{A}),(\mathcal{H}),(\mathcal{N})}$

În tabelul 2 se prezintă, în acest sens, repartizarea compozitelor de diferite morfologii (aproximații morfologice) în funcție de ordinul ecuației reologice, rezultând cu claritate condițiile în care, pentru un compozit dat, sau pentru compozite diferite și/sau morfologii diferite, se obțin comportări reologice similare, datorită faptului că ecuațiile reologice sunt de același ordin.

Formularea unor aprecieri privind multiplele implicații posibile ale acestor efecte depinde în mod decisiv de punctul de vedere ales. Astfel, în cazul în care prezintă un interes major gradul de credibilitate al caracterizării materialului, respectiv disponibilitatea acesteia pentru evaluări raționale de corelații proprietăți-structură, proprietăți-proprietăți, etc., dar și pentru identificarea rațională a condițiilor de prelucrare și, mai ales, pentru menținerea sub control a siguranței în utilizare, atenția principală trebuie îndreptată mai degrabă asupra caracteristicilor relevante, neconvenționale, decât asupra celor convenționale, aparente, stabilite formal și utilizate în condițiile aplicării unor norme tradiționale. Într-adevăr, în cazul caracterizării convenționale, ca rezultat firesc al modificării necontrolabile a variabilelor specifice implicate, evaluarea consecventă a datelor experimentale este dificilă, dacă nu chiar imposibilă. Dimpotrivă, urmărirea caracteristicilor neconvenționale, relevante, obținute în condițiile unui control rațional riguros al evoluției parametrilor și variabilelor specifice, asigură posibilitatea perceperii nuanțelor critice de modificare a mecanismelor fizico-chimice care controlează răspunsul real al materialului. Observațiile prezentate au în cazul materialelor cu comportare vâscoelastică o semnificație evidentă, gradul lor de impact fiind dramatic în cazul materialelor compozite formate din componenți cu o astfel de comportare. Evident, este important ca, utilizând drept componenți materiale polimerice, să fie amplificate, în mod natural, proprietățile avantajoase și nu să fie activate în mod forțat, cele nesemnificative sau defavorizante. Este, prin urmare, de așteptat ca folosirea corespunzătoare a legilor de comportare și de amestec să contribuie semnificativ la atingerea acestui obiectiv.

Concluzii

Stabilirea unor legi de amestec relevante pentru proprietăţile reologice semnificative implică obţinerea, în prealabil, a legilor de comportare într-un cadru raţional, suficient de larg pentru a se evita echivalările formale.

Particularităţile răspunsului reologic al materialelor polimerice constituie un argument hotărâtor pentru utilizarea metodei operatorilor reologici în cadrul aproximaţiei vâscoelasticităţii liniare.

Extinderea aproximaţiei Nielsen, în cazul mai general al comportării vâscoelastice liniare permite evidenţierea particularităţilor efectelor morfo-reologice de tip cantitativ şi, mai ales, calitativ, precum şi obţinerea legilor de amestec pentru parametrii reologici şi în cazul compozitelor binare cu faze continue. În plus, se pot identifica cu claritate contribuţiile specifice ale proprietăţilor componenţilor, compoziţiei şi respectiv a parametrilor morfologici asupra efectelor de factură exclusiv morfologică sau reologică, a căror manifestare concomitentă în cadrul efectelor morfo - reologice globale este complexă şi extrem de dificil deidentificat în abordările tradiţionale.

În sfârşit, prin abordarea cazului morfologiilor co-continue, se poate considera că, în linii generale, au fost clarificate pentru compozitele solid/solid aspectele esenţiale ale modelării şi caracterizării morfo-reologice primare.

Bibliografie

1. COOPER, S.L. şi ESTES, G.M. (eds.), Multiphase Polymers, Adv.Chem. Ser.176, Amer.Chem.Soc., Washington, 1979
2. LIPATOV, Iu.S. (ed.), Fiziko-himia mnogokomponentnih polimernîh sistem, Naukova Dumka, Kiev, 1986
3. KULEZNEV, V.N., The Chemistry and Physics of Polymers, Mir, Moscova, 1990
4. DOBRESCU, V. şi PAVEN, H., Rev.Chim.(Bucureşti), **30**, nr.10, 1979, p.959
5. DOBRESCU, V., Rev.Chim., Bucureşti, **30**, nr.11, 1979, p.1065
6. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim. (Bucureşti), **32**, nr.5, 1981, p. 423
7. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Polymer Bull, (Berlin), **2**, 1980, p.727
8. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim. (Bucureşti), **32**, nr.6, 1981, p.530
9. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim.(Bucureşti), **34**, nr.9, 1983, p.777
10. PAVEN, H. şi DOBRESCU, V., Rev.Chim.(Bucureşti), **35**, nr.9, 1984, p.833
11. PAVEN, H., POPOVICS, S., Rev.Chim.(Bucureşti), **43**, nr.11-12, 1992, p.716
12. NIELSEN, L.E., Proc.VII-th Int.Congress on Rheology, Klason, C., Kubat, J. (eds), Tages-Anzeiger/Regina Druck, Zürich, 1976
13. NIELSEN, L.E., J.Appl.Polym.Sci., **21**, 1977, p.1579
14. LIPATOV, Yu.S., ROSOVISKY, V.F. şi MASLAK, Yu. V., J.Appl.Polym.Sci., **27**, 1982, p.4551
15. LIPATOV, Yu.S., Meh.Komp.Mater., **5**, 1983, p.771
16. LIPATOV, Yu.S., ROSOVIKY, V.F., MASLAK, Yu.V. şi ZAHARENKO, S.A., Meh.Komp.Mater., **4**, 1985, p.692

Intrat în redacţie : 27 VII 1992

IOAN GĂINAR
GHEORGHE ANIŢESCU
ŞTEFAN PERIŞANU
DUMITRU JIANU

Absorbţia la presiuni înalte a amestecului gazos $CO_2+N_2+H_2$ în *n* -metil-pirolidonă

C.Z.: 541.183

The solubility of CO_2, N_2, and H_2 mixtures in N-methyl-pyrrolidone was measured by means of an original set-up described in a previous paper [1], modified for synthesizing and analyzing the gaseous mixture and the solution. The effect of gas mixing was observed by comparing the solubility of the mixed gas, with that of the pure gas, at the same temperature and partial presure.

Înlocuirea absorbţiei chimice a bioxidului de carbon din gazul de sinteză a amoniacului cu absorbţia fizică prezintă avantajul unui consum mai mic de energie pentru regenerarea solventului. Deshidratarea gazelor, favorabilă metanizării, reprezintă un alt avantaj al absorbţiei fizice. Dezavantajul principal al metodei îl constituie selectivitatea mai redusă a solvenţilor faţă de gazele componente, ceea ce duce la pierderi de hidrogen. Alt dezavantaj îl reprezintă conţinutul ceva mai ridicat de bioxid de carbon rezidual din gaz, care poate fi diminuat prin destinderea soluţiei sub vacuum, stripare cu aer etc. Date fiind cantităţile deosebit de mari de gaz de sinteză se impune un studiu al pierderilor de hidrogen în cursul absorbţiei, pierderi ce constituie un factor major în alegerea solventului şi a condiţiilor de lucru. În acest studiu s-a utilizat o metodă statică de investigare a echilibrului de fază gaz-solvent [1]. S-a lucrat cu amestec gazos
$CO_2 + N_2 + H_2$ în raportul molar 1 : 1 : 3, compoziţie apropiată de aceea a gazului de sinteză a amoniacului înaintea procesului de absorbţie. A trebuit să se calculeze astfel presiunile de încărcare cu fiecare gaz. Pentru aceasta s-a folosit ecuaţia de stare cu coeficienţi viriali, în forma :

$$P_i = \frac{kn_1RT}{V}\ (1 + kn_1B_i/V) \qquad (1)$$

în care : $k = 1, 2, 5$, n_1 reprezintă numărul de moli de CO_2, iar B_i este al doilea coeficient virial pentru CO_2, $CO_2 + N_2$ şi respectiv $CO_2 + N_2 + H_2$.

Volumul V s-a obţinut în urma unor măsurători izoterme de calibrare, folosind un vas de presiune cu volum cunoscut şi un manometru cu mercur din domeniul presiunilor supraatmosferice. Valorile coeficienţilor B_i au fost obţinute într-un studiu anterior [2].

Dr.ing. IOAN GĂINAR, chim. GHEORGHE ANIŢESCU Universitatea - Bucureşti. Facultatea de Chimie.
Dr.ing. ŞTEFAN PERIŞANU, Universitatea Politehnică - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Chim. DUMITRU JIANU, Combinatul Chimic - Craiova.

Instalaţia experimentală

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat o metodă experimentală originală referitoare la absorbţia gazelor în lichide la presiuni înalte. Studiul actual a necesitat construirea unor anexe suplimentare, care se referă, în principal, la tehnica de sintetizare a amestecurilor de gaze în raportul molar dorit şi la modul de analiză a compoziţiei fazelor gazoase şi lichide după atingerea echilibrului. Tehnica folosită la sintetizarea amestecurilor este prezentată în schema ce conţine întregul ansamblu experimental (fig.1).

Presiunile de încărcare cu componentele gazoase ale amestecului, calculate cu ajutorul ecuaţiei (1) sunt prezentate în tabelul 1. Tehnica de sintetizare a amestecurilor este următoarea : după vidarea autoclavului A se racordează holenderul RC la ventilul V_4. Se face apoi admisia bioxidului de carbon la presiunea P_1 din tabelul 1 prin intermediul ventilului V_3. Măsurarea presiunii de încărcare se realizează cu ajutorul manometrului M_3 (clasa de precizie 2,5) şi balanţei de presiune BP (precizie de ± 0,01 bar). În continuare se admit azotul şi hidrogenul peste bioxidul de carbon la presiunile calculate P_2, respectiv P_3. Pentru dizolvarea gazelor în N-metil-pirolidonă, se introduc în celula de echilibru C aproximativ 100 ml solvent, se termostatează cu o precizie de ± 0,02 ^{0}C, după care se deschide ventilul V_7 admiţând amestecul gazos din autoclavul A cu debit mic în celula C. Ca urmare a procesului de adsorbţie selectivă a gazelor, presiunea din autoclavul A scade şi se stabilizează după câteva ore, timp în care, celula de lucru este agitată continuu prin intermediul unui sistem electromecanic. Stabilirea compoziţiei gazului absorbit, în solvent se face prin determinarea cantităţii totale de gaz absorbit, urmată de analiza cantitativă a amestecului gazos absorbit. Cantitatea totală de amestec gazos absorbit se determină astfel : fiola F_1 şi rezervorul termostatat R se videază cu ajutorul pompei de vid P_1, vacuumul realizat fiind urmărit la manometrul M_1 prin intermediul catetometrului K (precizie : 0,02 Torr). Se deschide apoi încet ventilul V_8, lăsându-se să curgă în fiolă o cantitate determinată de lichid saturat cu gaz. Datorită vacuumului existent, gazul se desoarbe rapid, iar presiunea sa se determină cu manometrul M_1. Cu ajutorul unei ecuaţii de stare se poate astfel determina

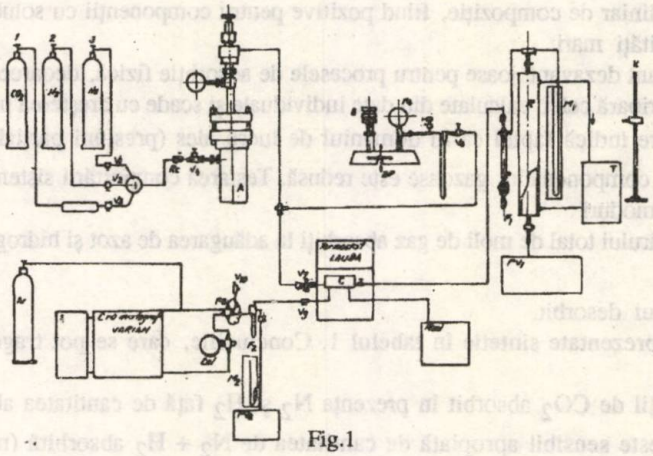


Fig.1

Tabelul 1

COMPOZIŢIA GAZELOR DIZOLVATE LA DIVERSE PRESIUNI PARŢIALE ALE ACESTORA

P_1, bar	P_2, bar	P_3, bar	P_{e123}, bar	P_{1e}, bar	P_{2e}, bar	P_{3e}, bar	CO_2, %	N_2, %	H_2, %
2,50	5,01	12,61	11,58	1,74	2,46	7,38	96,6	1,0	2,4
4,00	8,02	20,40	16,90	2,41	3,62	10,87	96,5	1,0	2,5
6,00	12,05	30.93	23,88	3,49	5,14	15,25	96,4	1,1	2,5
8,00	16,11	41,72	31,74	4,65	6,77	20,32	95,4	1,4	3,2
10,00	20,11	52,50	41,87	5,99	8,90	26,98	94,1	1,8	4,1

cantitatea totală de gaz dizolvat. Se introduce apoi aer în rezervorul R şi se detaşează fiola F_1 care se cântăreşte pentru determinarea volumului solventului extras, cunoscând densitatea acestuia. Analiza cantitativă a amestecului gazos se face în două etape:

În prima etapă se recoltează în fiola F_2, gradată, o probă de lichid saturat cu gaz. Fiola F_2 fiind anterior vidată cu pompa PV_2, gasul dizolvat se desoarbe, presiunea rezultată măsurându-se cu manometrul M_2. Se obţine astfel presiunea totală a amestecului $CO_2 + N_2 + H_2$. În continuare se analizează cromatografic acest amestec. Coloana cromatografică *COL* utilizată reţine total bioxidul de carbon, iar N_2 şi H_2 sunt separate şi analizate cantitativ.

În etapa a doua se extrage o probă identică de soluţie, dar fiola F_2 conţine o soluţie alcalină şi este introdusă într-un vas Dewar cu gheaţă pentru reducerea presiunii de vapori a solventului şi a soluţiei alcaline. În acest mod CO_2 este reţinut de soluţia alcalină, iar presiunea produsă de N_2 şi H_2 se măsoară cu manometrul M_2.

Din corelarea datelor obţinute se calculează compoziţia amestecului gazos desorbit din solvent. Analiza compoziţiei amestecului gazos se poate efectua integral cromatografic, dar s-a preferat acest procedeu datorită cantităţii mult mai mari de bioxid de carbon în raport cu celelalte gaze.

Rezultate şi discuţii

S-a urmărit în primul rând stabilirea diferenţelor, care apar în solubilitatea azotului şi a hidrogenului în soluţia de CO_2 în N-metil-pirolidonă faţă de solventul pur. S-a urmărit şi o eventuală scădere a solubilităţii CO_2 din amestecul gazos faţă de aceea a bioxidului de carbon pur.

Solubilitatea amestecurilor de gaze nu poate fi în general calculată ca o dizolvare independentă a componenţilor având fugacităţi egale cu fugacitatea parţială din amestec. O tratare teoretică a solubilităţii gazelor din amestecuri este efectuată de Müller [3]. Concluziile sale principale sunt :

- abaterile faţă de comportarea în sistem binar gaz-solvent cresc cu presiunea ;
- abaterile depind liniar de compoziţie, fiind pozitive pentru componenţii cu solubilităţi mici şi negative pentru cei cu solubilităţi mari.

Aceste concluzii sunt dezavantajoase pentru procesele de adsorbţie fizică, deoarece selectivitatea reală, în amestecuri, este inferioară celei calculate din date individuale şi scade cu creşterea presiunii [4].

Rezultatele noastre indică faptul că în domeniul de lucru ales (presiuni parţiale ale CO_2 sub 10 bar) influenţa reciprocă a componentelor gazoase este redusă. Testarea comportării sistemului în această privinţă a fost făcută în două moduri :

- prin variaţia numărului total de moli de gaz absorbiţi la adăugarea de azot şi hidrogen peste soluţia de CO_2 în solvent ;
- prin analiza gazului desorbit.

Rezultatele sunt prezentate sintetic în tabelul 1. Concluziile, care se pot trage din aceste date, sunt următoarele :

- scăderea cantităţii de CO_2 absorbit în prezenţa N_2 şi H_2 faţă de cantitatea absorbită din gaz pur cu aceeaşi fugacitate este sensibil apropiată de cantitatea de $N_2 + H_2$ absorbită (numărul total de moli absorbiţi rămâne practic neschimbat în urma adăugării celor două gaze) ;
- date fiind solubilităţile cu două ordine de mărime mai reduse ale N_2 şi H_2 în raport cu CO_2 se poate lua în calculul cantităţii de solvent necesare, solubilitatea CO_2 pur dacă presiunea totală a amestecului este mai mică de 50 bar.

Bibliografie

1.VÎLCU,R., GĂINAR,I. şi ANIŢESCU,G., Brevet RO, nr.87813, 1985
2. VÎLCU,R., GĂINAR,I. şi ANIŢESCU,G., Rev.Chim.(Bucureşti), **38**, nr.6, 1987, p.489
3. MÜLLER,H.D., Wiss.Z. TH Leuna-Merseburg, **17**,nr.1, 1975
4. KAPLAN,L.K. şi SHAKHOVA,S.F., Khim. Prom., **4**, 1975, p.281

Intrat în redacţie : 30 VII 1991

NICOLAE POPA
SAVU GHEORGHE IONESCU
ANGELA KRIZA

Oxidarea în câmp ultrasonor a fosforului, în sistem difazic fosfor alb - apă

C.Z.: 546.18

White phosphorus oxidation in biphasic system : phosphorus - water, by sonolysis, was studied. The sonication experiments were performed at 20^0C, in deoxygenated (argonated) systems, by using an excitation frequency of 1 MHz. The kinetics of H_3PO_4 generation by sonolysis was examined at different phosphorus - water compositions and five values of ultrasonic power incident on the reaction system. The preliminary kinetic results are in some respects different from those obtained for other sonolytic oxidations.

Efectele oxidante ale iradierii în câmp ultrasonor a unor compuşi anorganici [1] sunt cunoscute de foarte multă vreme, în special în sisteme omogene apoase. Aproape toate aceste studii au vizat stabilirea produşilor de reacţie principali şi secundari, ponderea diferitelor reacţii implicate şi rolul oxidant al H_2O_2, respectiv al radicalilor OH, ca intermediari de durată medie şi respectiv de intermediari activi în reacţiile de sonoliză [2-7].

Studii mai recente au vizat şi stabilirea cineticii şi mecanismelor oxidării sonolitice, cel puţin pentru sisteme apoase omogene de compuşi anorganici simpli cum sunt KI şi $FeSO_4$ [8-10].

Aceste studii cinetice au relevat în mod esenţial contribuţia majoră a speciilor intermediare OH în procesul de oxidare sonolitică prin dependenţa vitezelor de reacţie de puterea 1/2 a energiei ultrasonore aplicate în unitatea de timp şi efectul minor oxidant al H_2O_2 formate în mediu.

Studii cinetice asupra unor sisteme heterogene supuse ultrasonării au fost recent iniţiate de autori în sistemele clormetani - apă [11], respectiv fosfor alb - apă.

Efectul ultrasonării sistemelor disperse fosfor alb - apă au relevat formarea, ca produs principal de reacţie, a acidului ortofosforic, iar pentru timpi de reacţie mari, peste 100 min, a formei alotropice fosfor roşu, cu drastica plafonare de producere a acidului ortofosforic.

Scopul prezentului studiu îl constituie obţinerea de date cinetice preliminare formulării unui mecanism al producerii sonolitice a acidului ortofosforic şi eventuala dovadă cinetică a participării radicalilor OH în procesul de oxidare.

Partea experimentală

Câmpul ultrasonor a fost realizat într-o celulă de reacţie, termostatată la 20^0C, cu ajutorul unui generator piezoelectric ULA 250 (KOVO).

Exicitarea piezocuarţului pe frecvenţa sa de rezonanţă s-a realizat la diferite puteri electrice corespunzătoare treptelor de putere ale aparatului, tensiunea de alimentare a generatorului fiind riguros stabilizată. Acest generator, care foloseşte ca element pizoelectric o placă de cuarţ de 0,285 cm grosime şi 5 cm diametru produce unde longitudinale, care se propagă în celula de reacţie prin intermediul unui mediu de cuplaj (ulei de transformator cu constanta dielectrică 2,5 şi impedanţa acustică $2,48.10^6$ kg $m^{-2}s^{-1}$).

Conf.dr.chim. NICOLAE POPA, conf. SAVU GHEORGHE IONESCU şi prof.dr.chim. ANGELA KRIZA, Universitatea din Bucureşti. Facultatea de Chimie

Celula de reacţie, cu fereastră acustică concavă, a fost plasată deasupra piezocuarţului la o distanţă corespunzătoare pentru un număr întreg de $\lambda/2$ a undelor ultrasonice. Printr-un sistem de ghidare celula de reacţie se menţine în toate experienţele într-o poziţie identică. Celula a fost adaptată în vederea introducerii unei faze gazoase. Dispozitivul permite introducerea gazului direct în celulă prin intermediul unui tub capilar imersat în soluţie. Evacuarea gazului se face prin intermediul unei supape Bunsen.

Studiile au fost întreprinse cu apă bidistilată, dezaerată şi ulterior argonată prin intermediul dispozitivului respectiv.

Rezultate şi discuţii

Primele determinări cantitative au vizat stabilirea compoziţiei optime a sistemului fosfor alb - apă pentru care se obţin viteze maxime de producere a acidului ortofosforic. În tabelul 1 şi figura 1 se redau comportarea conversiei şi respectiv vitezei de reacţie a oxidării pentru diferite compoziţii procentuale masice ale sistemului difazic reactant.

După cum era de aşteptat conversia fosforului alb la acid ortofosforic se produce pentru situaţia unei compoziţii minime de fosfor alb în apă, apa fiind mediul de sonoliză în care este dispersat fosforul alb şi care generează speciile intermediare puternic oxidante OH cu $E^0_{OH^-/OH} > 1,4$ V. Ceea ce este aparent neconcordant cu acest mers al oxidării sonolitice (curba X) este dependenţa vitezei de reacţie care creşte exact în sens contrar conversiei atingând practic limita pentru o compoziţie de circa 1% fosfor în apă. Acesta a fost motivul pentru care din raţiuni de acurateţă şi precizie în evaluarea cineticii de reacţie, ne-am condus experimentele la o compoziţie de 0,662% adică 1 g fosfor alb în 150 cm^3 H_2O.

Urmărirea cineticii producerii acidului ortofosforic prin sonoliza sistemului difazic fosfor alb - apă a dus la rezultate relevând în cazul unei compoziţii fixate (0,662%) concurenţa a două procese : generarea acidului ortofosforic şi tranziţia fosfor alb - fosfor roşu. În figura 2 se prezintă rezultate cinetice tipice.

Tabelul 1

VARIAŢIA CONVERSIEI, α CU COMPOZIŢIA SISTEMULUI, C_P ν = 1 MHz; $t = 20^0$C; P_0= 573 W; t = 100 min

m_{H_2O} = 150 g; m_P = variabil

C_P, %	0,067	0,200	0,365	0,531	0,662	0,859	0,925
α, %	0,759	0,453	0,385	0,293	0,256	0,204	0,192

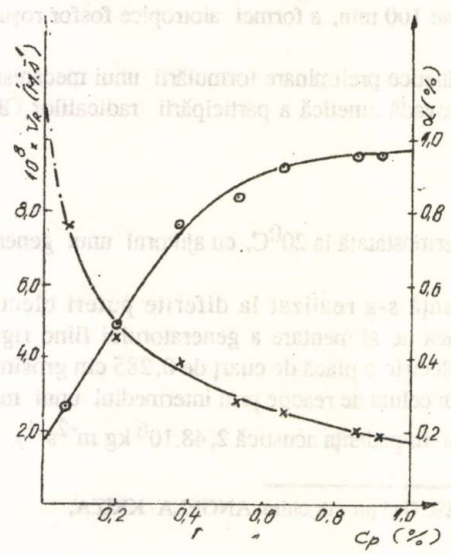


Fig.1. Influenţa compoziţiei sistemului bifazic fosfor alb - apă asupra conversiei (X) şi vitezei (O) reacţiei de oxidare a fosforului alb la acid ortofosforic ν = 1 MHz; $t = 20^0$C; P_0 = 573 W; X - conversia α(%); (O) - viteza V_R (10^8 $M.s^{-1}$)

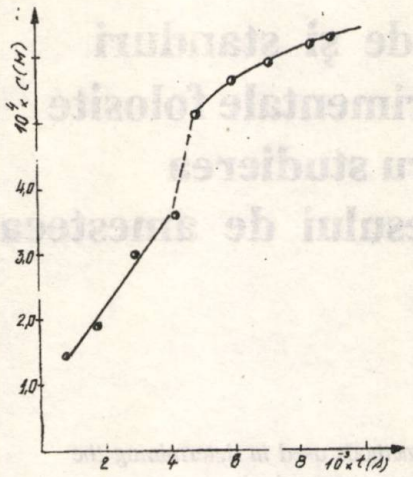


Fig.2. Cinetica generării acidului ortofosforic la sonoliza sistemului fosfor alb-apă
$t = 20^0C$; $\nu = 1$ MHz; $P_0 = 573W$; $C_P = 0,662$ %

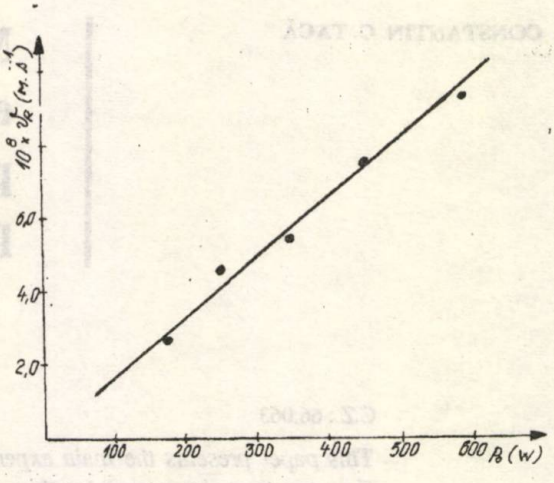


Fig.3. Dependenţa vitezei de formare a acidului ortofosforic de puterea P_0 aplicată sistemului
$\nu = 1$ MHz; $t = 20^0C$; $C_P = 0,662$ %

Din figura 2 reiese că pentru durate de iradiere ultrasonoră nedepăşind cu mult o oră generarea acidului ortofosforic urmează cu bună aproximaţie o cinetică de ordin zero, aşa cum s-a observat practic în toate sistemele studiate până acum [8-10], cu o constantă de viteză $k_0 = 6,75.10^{-8}$ M.s^{-1}. Apoi curba cinetică suferă o discontinuitate plasată pe o durată de iradiere de circa 10 min după care generarea acidului ortofosforic are tendinţa clară de încetinire, încetinire asociată cu observarea vizuală a formării fosforului roşu asociată cu observarea vizuală a formării fosforului roşu.

O problemă importantă o reprezintă posibilitatea de a decela cinetic participarea directă a radicalilor OH la oxidarea fosforului alb la acid ortofosforic. Testarea dependenţei vitezei de generare a acidului ortofosforic de puterea aplicată sistemului a condus la o dependentă liniară, ilustrată de figura 3. Acest ultim rezultat pare să contrazică participarea radicalilor OH la oxidarea fosforului alb dispersat în sistem deşi formarea şi efectul oxidant puternic al acestora a fost definitiv şi bine stabilit la sonoliza soluţiilor apoase dezoxigenate şi argonate [8]. Nu este mai puţin adevărat însă că acest rezultat poate fi foarte bine explicat prin faptul că în sisteme heterogene solid-lichid cinetica globală de reacţie este dictată mai cu seamă de procesele fizice ce decurg în sòlid sau la interfaţa solid-lichid, iar nu de cinetica proceselor chimice ce au loc în zonele menţionate. În acest sens poate fi explicată şi creşterea vitezei de reacţie cu mărirea compoziţiei în fosfor alb a sistemului supus sonolizei (fig.1). Ea ar descrie o creştere concordantă a vitezei de reacţie cu creşterea suprafeţei de contact reale fosfor alb - apă.

În sfârşit nu este exclusă, deşi puţin probabilă, pur şi simplu reacţia termică a fosforului cu vaporii de apă în bulele de cavitaţie, în care temperaturile depăşesc 3000^0K. Aceste rezultate cinetice preliminare indică necesitatea unui studiu cinetic detaliat, în special în zona compoziţiilor foarte sărace în fosfor, în care factorul de suprafaţă de solid expusă acţiunii oxidante a speciilor OH să nu mai fie dominant, putându-se evidenţia efectele proceselor pur chimice.

Bibliografie

1. LINDSTRÖM, O., J.Acoust.Soc.Am., **27**, 1955, p.654
2. POPA, N., Teză doctorat, Bucureşti, 1981
3. PRUDHOMME, R.O., J.Chim.Phys., **54**, 1957, p.332
4. WEISSLER, A., J.Amer.Chem.Soc., **81**, 1959, p.1077
5. ANBAR, M. şi PECHT, I., J.Phys.Chem., **68**, 1964, p.352
6. PRAKASH, S., PONDEY, D., SINGH, R., Bull.Chem.Soc.Japan, **37**, 1964, p. 1404
7. HURADIEV, A. şi ACOPIAN, V., Ultrazvukovoe svechenie, Moscova, 1977
8. POPA, N. şi IONESCU, S.G., Rev.Roum.Chim., **34**, 1989, p.1561
9. IONESCU, S.G. şi POPA, N., Rev.Roum.Chim., **37**, nr.6, 1992
10. IONESCU, S.G. şi POPA, N., Rev.Roum.Chim., **37**, nr.7, 1992
11. POPA, N. şi IONESCU, S.G., Rev.Roum.Chim., **38**, nr.8, 1993

Intrat în redacţie : 6.11.1991

CONSTANTIN C. TACĂ

Metode şi standuri experimentale folosite pentru studierea procesului de amestecare

C.Z.: 66.063

This paper presents the main experimental methods used in determining the flow spectrum, homogenizing time and mixing power required.
The complex character of the experimental plants used in the mixing processes studies is rendered evident and exemplified, pointing out the actual tendency to automatically record and process the data in computers.

Natura complicată a fenomenelor hidrodinamice implicate în procesele de amestecare, nu permit rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale generale ale curgerii. Dar, aşa după cum se cunoaşte, relaţiile fundamentale ale curgerii pot fi exprimate şi cu ajutorul unor ecuaţii adimensionale, care asigură efectuarea calculelor, dacă se cunosc valorile constantelor şi exponenţilor criteriilor adimensionale. Aceste valori trebuie determinate în fiecare caz individual, prin intermediul unor experimentări pe model, experimentări, care devin astfel principala sursă de date pentru calcule.

Metode experimentale pentru determinarea efectului de amestecare

Deoarece spectrul de curgere (forma şi distribuţia de viteze) şi timpul necesar amestecării reprezintă parametrii de bază pentru proiectarea unui dispozitiv de amestecare, au fost elaborate metode experimentale adecvate pentru aflarea lor, cele mai utilizate fiind descrise pe scurt în continuare.

Vizualizarea curgerii este prima metodă la îndemână ca tehnică experimentală. Ea se poate realiza prin injectarea unei cantităţi mici de colorant, de preferinţă având o solubilitate mică, în lichidul agitat. Spectrele de curgere, care apar la începutul omogenizării , pot fi înregistrate pe film şi furnizează informaţii asupra curentului produs de amestecător [1]. Se mai pot folosi pentru marcare : bule de gaz, picături sau particule solide.

În ultimii ani s-a utilizat pe scară largă şi cu succes tehnica bulelor de hidrogen : la intervale de timp, discretizate uniform, sunt introduse în lichidul amestecat mici bule de hidrogen create prin electroliză, în prezenţa unui fir întins transversal pe direcţia de curgere; rezultă astfel o serie de urme ale bulelor care sunt transportate prin convecţie şi , în acelaşi timp, distorsionate de interacţiunea cu liniile de curent locale.

Metoda mecanică de determinare a spectrului de curgere produs de amestecător se bazează pe folosirea tubului Pitot-Prandtl. Datorită însă, aproximaţiilor grosiere ale mărimilor măsurate, această metodă este mai puţin utilizată în prezent.

Tot în cadrul acestei metode trebuie amintită şi utilizarea sondei cu profil aerodinamic : forţele care acţionează pe o foarte mică suprafaţă portantă pot indica componenta transversală a vitezei. De asemenea, rotaţia unei mici turbine poate fi folosită pentru a sesiza turbulenţa curgerii.

Metoda conductometrică este avantajoasă la determinarea eficacităţii unui amestecător pentru dizolvarea electroliţilor. Ea se realizează prin măsurarea diferenţială a conductivităţii într-un recipient cu amestecător, folosindu-se doi electrozi şi un conductometru înregistrator. Mai întâi se măsoară şi se înregistrează conductivitatea între cei doi electrozi pentru lichidul iniţial (apă sau electrolit slab); după stabilirea

Ing. CONSTANTIN C. TACĂ, Universitatea Politehnica - Bucureşti. Facultatea de Inginerie Mecanică

echilibrului, în sistemul agitat se introduce o cantitate corespunzătoare de electrolit, observându-se conductometrul până ce micile oscilaţii, datorate fluctuaţiilor de concentraţie, se egalizează. Timpul de amestecare este dat de către intervalul cuprins între adăugarea electrolitului şi egalizarea conductivităţilor.

Metoda gradienţilor de temperatură se bazează pe măsurarea timpului necesar pentru egalizarea temperaturii într-un sistem, după ce acestuia i s-a aplicat un impuls termic cu o cantitate de căldură necesară. Această metodă de evaluare a unui amestecător nu este aplicabilă pentru operaţii de aducere în suspensie sau dispersie a gazului.

Metoda corpului indicator constă, în principiu, în numărarea trecerilor unui corp indicator printr-un spaţiu dat din lichid, prin sesizarea optică a extincţiilor razelor de lumină, care trec prin lichid; metoda necesită o serie de măsurări care sunt tratate statistic, în prezent fiind restrânsă numai la sistemele discontinue.

Metoda izotopilor radioactivi este aproape universală şi corespunzătoare tuturor sistemelor . Dificultatea sa principală constă în stăpânirea tehnicii de lucru cu izotopi.

Metoda diferenţelor de densitate (Schlieren) are în vedere punerea în evidenţă a diferenţei dintre indicele de refracţie al unui lichid limpede, transparent şi al unui lichid tulbure; se poate aplica numai la operaţiile discontinue.

Metoda termohidrodinamică se bazează pe folosirea anemometrului cu fir cald, care este dispozitivul cel mai utilizat în prezent pentru măsurarea fluctuaţiilor turbulente de viteză şi temperatură ale unui fluid. În principiu, funcţionarea sa este dictată de "răspunsul" la variaţia vitezei şi temperaturii fluidului, a unui fir de platină sau tungsten foarte subţire (diametru de 5μm şi lungime de 1 mm), încălzit electric. Anemometrul cu fir cald reprezintă actualmente un instrument obişnuit, de rutină, deşi cu o manipulare delicată. Dimensiunile lui foarte mici îi conferă însuşirea de răspuns rapid, de domeniu de rezoluţie mic şi de perturbare redusă a curgerii. În anumite situaţii se pot folosi şi variantele lui perfecţionate : sonda cu film cald, sonda cu fibră sau anemometrul cu fir cu impulsuri (care este sensibil şi la schimbarea de sens a vitezei locale) [2].

Metoda "efectului Doppler" are la bază fenomenul de împrăştiere a razelor laser de către particulele în suspensie ale fluidului în mişcare. Practic, în mai toate fluidele există, sau se pot adăuga, cantităţi neglijabile de particule în suspensie (fum, colorant). Frecvenţa luminii împrăştiate depinde de vectorul vitezei particulelor transportate de fluid, modificarea frecvenţei fiind tocmai efectul Doppler. Acelaşi efect se manifestă în cazul unei surse mobile de sunet, frecvenţa acesteia crescând la apropierea de observator.

În prezent, anemometrul cu laser bazat pe efectul Doppler, este utilizat mai ales acolo unde firul cald este neadecvat (curgerile intens turbulente în lichide), însă aria lui de aplicaţie se lărgeşte continuu.

Metode experimentale pentru determinarea puterii necesare amestecării

Măsurarea exactă a puterii necesare în cursul procesului de amestecare, este strict necesară pentru o proiectare corectă la scară industrială.

Problema a fost studiată de mulţi cercetători, care au folosit în acest scop dispozitive concepute de ei înşişi, rezultatele nefiind întotdeauna compatibile. Pentru a putea clarifica neconcordanţa dintre rezultatele experimentale, este necesară cunoaşterea aparaturii utilizate şi a surselor de frecări perturbatoare.

Metoda măsurării puterii absorbite de motor constă în determinarea întregii puteri necesare, din care se scade puterea necesară la mersul în gol. Deoarece în cadrul determinărilor intervin şi unele valori aflate prin calcul, această metodă nu este suficient de precisă.

Metoda măsurării cuplului transmis recipientului se bazează pe observaţia că în momentul în care amestecătorul se pune în mişcare, datorită viscozităţii fluidului, recipientul are tendinţa să se rotească împreună cu acesta, în acelaşi sens. Cuplul de antrenare se măsoară cu ajutorul greutăţilor aşezate pe un taler suspendat cu un cablu, care este înfăşurat pe periferia platoului pe care este aşezat recipientul (fig.1). Într-o altă variantă constructivă, greutăţile se pot înlocui cu un resort etalonat.

Metoda dinamometrului de torsiune cunoaşte diferite variante constructive; în principiu, legătura dintre arborele motorului şi arborele amestecătorului se realizează printr-un element elastic (arc elicoidal, lamelar sau spiral), a cărui deformaţie este proporţională cu mărimea momentului de torsiune transmis. Măsurând această deformaţie se poate calcula momentul de torsiune şi apoi puterea necesară amestecării [1,5].

Metoda măsurării cuplului de reacţiune al statorului motorului este simplă şi se poate aplica cu uşurinţă, deoarece nu necesită un echipament prea complicat. Ea constă în faptul că statorul motorului tinde să se rotească în sens invers arborelui motorului, datorită inerţiei pieselor antrenate şi viscozităţii fluidului. Fenomenul se pune în evidenţă fără dificultate, folosind diferite dispozitive proiectate în acest scop [3].

Metoda tensometrică se bazează pe folosirea traductorilor tensometrici rezistivi şi a instalaţiei electronice aferente, pentru determinarea momentului de torsiune transmis arborelui amestecătorului. Traductorii se pot lipi direct pe arborele amestecătorului, dar este preferabil să se folosească, în acest scop, captori cu o construcţie special adaptată măsurării momentului de torsiune [4].

Standuri experimentale

Pentru studierea procesului de amestecare, s-au imaginat numeroase instalaţii experimentale, foarte diferite atât ca metodă de măsurare cât şi din punct de vedere constructiv. În general însă, în cadrul unei astfel de instalaţii se urmăresc următoarele scopuri : punerea în evidenţă a spectrelor de viteză, măsurarea timpului de amestecare şi momentului de torsiune al arborelui amestecătorului.

Astfel, în figura 1 este prezentat un stand în cadrul căruia s-a adoptat pentru determinarea momentului de torsiune metoda măsurării cuplului transmis recipientului, iar pentru aflarea timpului de omogenizare s-a folosit o sondă conductometrică [5].

Instalaţia experimentală din figura 2 asigură studierea spectrului de curgere cu ajutorul unui aparat de filmat. Această metodă se bazează pe observarea traseelor indicatorilor de curgere, care de obicei sunt substanţe solide fin dispersate. Lichidul este luminat orizontal de către un fascicol îngust de lumină; înregistrarea pe peliculă serveşte la construirea spectrului de curgere şi, în acelaşi timp, permite calcularea directă a vitezei curentului de lichid dacă se cunoaşte timpul de expunere. Recipientul în care se realizează amestecarea este introdus într-un vas exterior, prin care circulă un curent de apă; se asigură în acest fel o temperatură constantă de desfăşurare a procesului de amestecare, eliminându-se căldura de reacţie şi căldura datorită frecărilor.

Momentul de torsiune se măsoară cu dinamometru de torsiune, iar turaţia amesatecătorului, este controlată în permanenţă [6].

Analiza amestecării în regim turbulent a lichidelor, prin metoda deflectometrului Moiré, este ilustrată în figura 3 [7]. Lichidul, aflat într-un recipient transparent, este traversat de o rază de lumină produsă de un laser He-Ne; amestecătorul folosit este magnetic şi turaţia se măsoară cu un stroboscop. După ce traversează vasul , raza de lumină proiectează umbra grilei 4 pe grila 5 aflată la 50 mm distanţă (densitatea grilei este de 6 linii/mm). O fotodiodă cu răspuns liniar, echipată cu un filtru de interferenţă, este amplasată

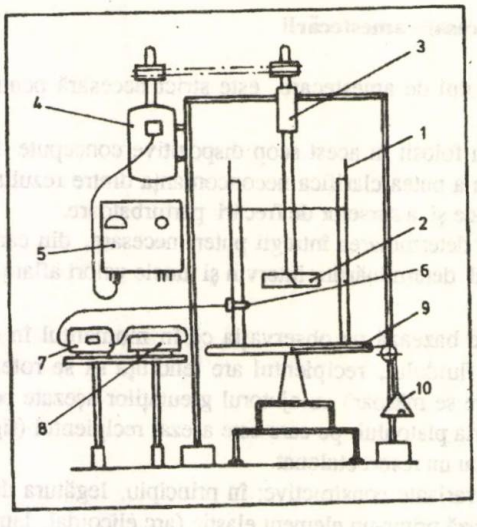


Fig.1. Instalaţie experimentală: *1* - recipient; *2* - amestecător; *3* - lagăr; *4* - motor electric de curent continuu; *5* -panou de comandă; *6* - sondă conductometrică; *7* - conductometru; *8* - înregistrator; *9* - platou rotitor pentru măsurarea momentului de torsiune; *10* - taler pentru greutăţi.

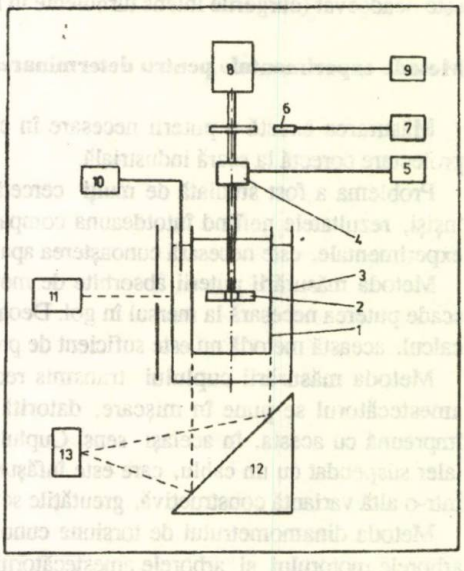


Fig.2. Instalaţie experimentală: *1* - recipient; *2* - amestecător; *3* - baie de apă; *4* -dinamometru de torsiune; *5* - înregistrator pentru momentul de torsiune; *6* - turometru; *7* - frecvenţmetru digital; *8* -motor; *9* -regulator de turaţie; *10* -regulator de temperatură; *11* -sursă de lumină; *12* -oglindă; *13* -aparat de filmat.

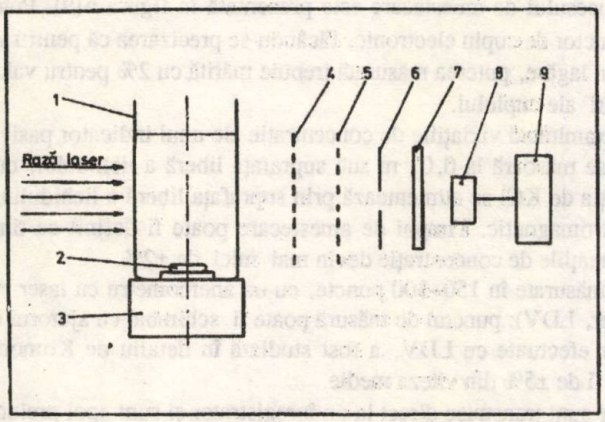


Fig.3. Schema de principiu a unei instalaţii experimentale care este bazată pe un deflectometru Moiré : *1* -recipient paralelipipedic; *2* -amestecător; *3* -agitator magnetic; *4, 5* -grile; *6* -paravan; *7* - filtru de interferenţă; *8* -fotodiodă; *9* -înregistrator

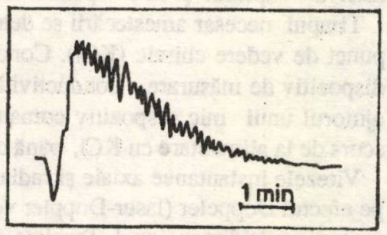


Fig.4. Înregistrare tipică pentru procesul de amestecare studiat cu deflectometrul Moiré

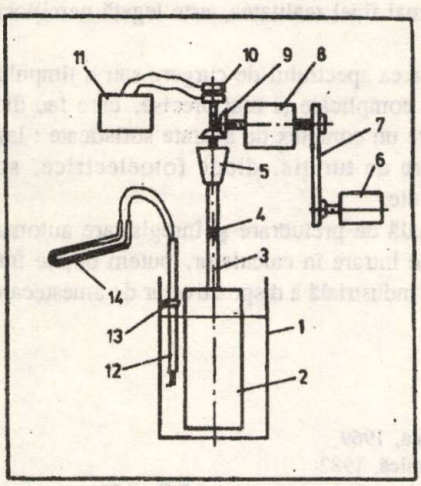


Fig.5. Instalaţie experimentală: *1* -recipient; *2* -amestecător; *3* -arbore; *4* -mărci tensometrice; *5* -lagăr; *6* -motor electric; *7* -reductor cu curea; *8* -variator de turaţie; *9* -roţi dinţate conice; *10* -colector; *11* -punte tensometrică; *12* -tub Piltot-Prandtl; *13* -dispozitiv micrometric pentru deplasarea radială a tubului Pitot-Prandtl; *14* -manometru diferenţial

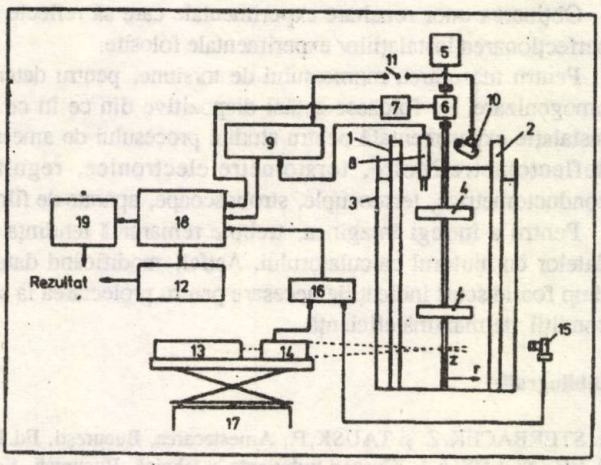


Fig.6. Instalaţie experimentală : *1* -recipient cilindric; *2* -şicane; *3* -recipient paralelipipedic; *4* -amestecător; *5* -motor; *6* -traductor de cuplu; *7* -punte tensometrică; *8* -sondă conductometrică; *9* -aparat de măsurare a conductivităţii; *10* -dispozitiv electromagnetic de alimentare cu indicator (KCl); *11* -comutator; *12* -înregistrator; *13* -laser; *14* -LDV, sistem optic; *15* -fotomultiplicator; *16* -regulator de frecvenţă; *17* -mecanism de deplasare; *18* -înregistrator digital; *19* -computer

imediat după grila 5 şi produce un curent, care alimentează înregistratorul 9. În faţa filtrului se află un paravan cu o fantă a cărei lăţime este neglijabilă în comparaţie cu pasul franjelor. Grilele sunt aşezate în aşa fel, încât înainte de amestecare fotodioda produce un curent cu o intensitate etalon I, iar în timpul amestecării, intensitatea este proporţională cu gradul de omogenitate al lichidelor amestecate. Cu cât gradul de omogenitate este mai mare, cu atât intensitatea curentului debitat de fotodiodă se apropie de valoarea etalon (fig.4).

În figura 5 este prezentat un stand în cadrul căruia s-au folosit mărci tensometrice pentru măsurarea momentului de torsiune şi tuburi Pitot-Prandtl pentru determinarea spectrelor de viteză. Mărcile tensometrice sunt lipite direct pe arborele amestecătorului, iar tubul Pitot-Prandtl este cuplat cu un manometru diferenţial [8].

O instalaţie complexă pentru studierea procesului de amestecare este prezentată în figura 6[9]. Puterea necesară amestecării este măsurată cu un traductor de cuplu electronic, făcându-se precizarea că pentru a lua în consideraţie pierderile datorate frecărilor din lagăre, puterea măsurată trebuie mărită cu 2% pentru valorile mici ale cuplului şi cu 5% pentru valorile mari ale cuplului.

Timpul necesar amestecării se determină examinând variaţiile de concentraţie ale unui indicator pasiv din punct de vedere chimic (KCl). Concentraţia se măsoară la 0,01 m sub suprafaţa liberă a lichidului, cu un dispozitiv de măsurare a conductivităţii. Soluţia de KCl se alimentează prin suprafaţa liberă a lichidului, cu ajutorul unui mic dispozitiv comandat electromagnetic. Timpul de amestecare poate fi definit ca timpul scurs de la alimentare cu KCl, până când fluctuaţiile de concentraţie devin mai mici de ±2%.

Vitezele instantanee axiale şi radiale pot fi măsurate în 150÷300 puncte, cu un anemometru cu laser bazat pe efectul Doppeler (laser-Doppler velocimeter, LDV); punctul de măsură poate fi schimbat cu ajutorul unui mecanism tridimensional. Precizia măsurilor efectuate cu LDV, a fost studiată în detaliu de Komori şi Ueda, estimându-se că eroarea maximă poate fi de ±5% din viteza medie.

Semnalele de la toate instrumentele amintite sunt transmise direct la un înregistrator şi sunt apoi prelucrate statistic de un computer digital (FACOM M382). Intervalul de timp la care se culeg datele despre spectrul de curgere, concentraţie şi putere este de 0,005 secunde. Volumul probelor poate fi de 36000 pentru momentul de torsiune, 120000 pentru concentraţie şi 36000 pentru viteză.

Concluzii

Obţinerea unor rezultate experimentale care să reflecte cât mai fidel realitatea, este legată nemijlocit de perfecţionarea instalaţiilor experimentale folosite.

Pentru măsurarea momentului de torsiune, pentru determinarea spectrului de curgere sau a timpului de omogenizare, se folosesc astăzi dispozitive din ce în ce mai complicate şi mai precise, care fac dintr-o instalaţie experimentală pentru studiul procesului de amestecare un complex de aparate sofisticate : lasere, deflectometre Moiré, torsiometre electronice, regulatoare de turaţie, diode fotoelectrice, sonde conductometrice, termocuple, stroboscoape, aparate de filmat, etc.

Pentru a întregi imaginea, trebuie remarcată tendinţa actuală de prelucrare şi înregistrare automată a datelor cu ajutorul calculatorului. Astfel, modificând datele de intrare în calculator, putem obţine într-un timp foarte scurt indicaţiile necesare pentru proiectarea la scară industrială a dispozitivelor de amestecare, în condiţii de maximă eficienţă.

Bibliografie

1. STERBACEK, Z. şi TAUSK, P., Amestecarea, Bucureşti, Ed.Tehnică, 1969
2. REYNOLDS, A.J., Curgeri turbulente în tehnică, Bucureşti, Ed.Tehnică, 1982
3. TACĂ, C.C., Proiectarea formei elementelor de amestecare, Referat în cadrul doctoratului, I.P.B., 1991
4. MOCANU, D.R., ş.a. Analiza experimentală a tensiunilor, I, Bucureşti, Ed.Tehnică, 1976
5. RAGHAV, R. şi JOSHI, J.B., Chemical Eng. Journal, **39**, 1988, p.111
6. PATTERSON, I.W., ş.a., A.I.Ch.E.Journal, **25**, nr.3, 1979, p.508
7. GLATT, I., ş.a., Chemical Eng.Sci., **39**, nr.11, 1984, p.1637
8. LUNGU, M., Rev. Chim.(Bucureşti), **34**, nr.2, 1983, p. 158
9. KOMORI, S. şi MURAKAMI, Y., A.I.Ch.E. Journal, **34**, nr.6, 1988, p. 932

Intrat în redacţie : 11 V 1993

NICOLETA TEODORESCU

Calculul parametrilor specifici zonei de tranziţie la maşinile de extrudere cu un melc

C.Z.: 678.05

The paper presents an organigrama and a computing programme for the calculus of the screw extruders, transition zone specific parameters, as well as the results obtained for three different screws.

Zona de tranziţie are efect direct atât asupra performanţelor extruderului ,cât şi asupra calităţii produsului, de aceea a făcut obiectul a numeroase cercetări. Cele mai importante modele ale zonei de topire, a extruderelor cu melc au fost prezentate în lucrarea [1].

În cele ce urmează este prezentat un algoritm şi un program pentru calculul parametrilor specifici ai zonei de tranziţie având la bază modelul matematic dezvoltat de Lindt [2,3], model care descrie corect procesul de topire care are loc în extruderele de dimensiuni mari (industriale).

În timpul topirii, stratul de material polimeric solid se micşorează atât ca înălţime cât şi ca lăţime. Topitura se acumulează în filmul topit însuşi în loc să fie antrenată într-o baie de topitură. Astfel încât forma stratului de solid în lungul axei canalului evoluează aşa cum este arătat în figura 1.

În figura 2 este prezentată schema logică pentru calculul parametrilor specifici zonei de tranziţie. Se împarte canalul melcului în paşi de lungime prestabilită. Pe baza datelor de intrare (geometria melcului, caracteristicile fizice şi reologice ale materialului polimetric prelucrat, parametrii de proces, lungimea pasului de calcul) se calculează aria secţiunii transversale a statului solid (a cărei geometrie este prezentată în figura 3) pe fiecare pas, şi debitul de solid. În acest scop se consideră variaţia liniară a grosimilor filmelor de topitură H_1 şi H_2, ceea ce este în conformitate cu rezultatele experimentale ($\alpha_1 \approx \alpha_2 \sim 0,6^0$), aşa cum este arătat în figura 4 - pentru cazul în care se consideră adâncimea canalului constantă.

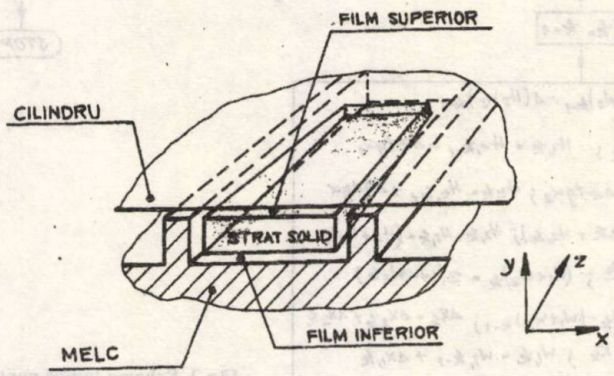


Fig.1. Evoluţia stratului solid în lungul canalului desfăşurat al melcului

Dr.ing. NICOLETA TEODORESCU, Universitatea Politehnica - Bucureşti. Facultatea de Inginerie Mecanică.

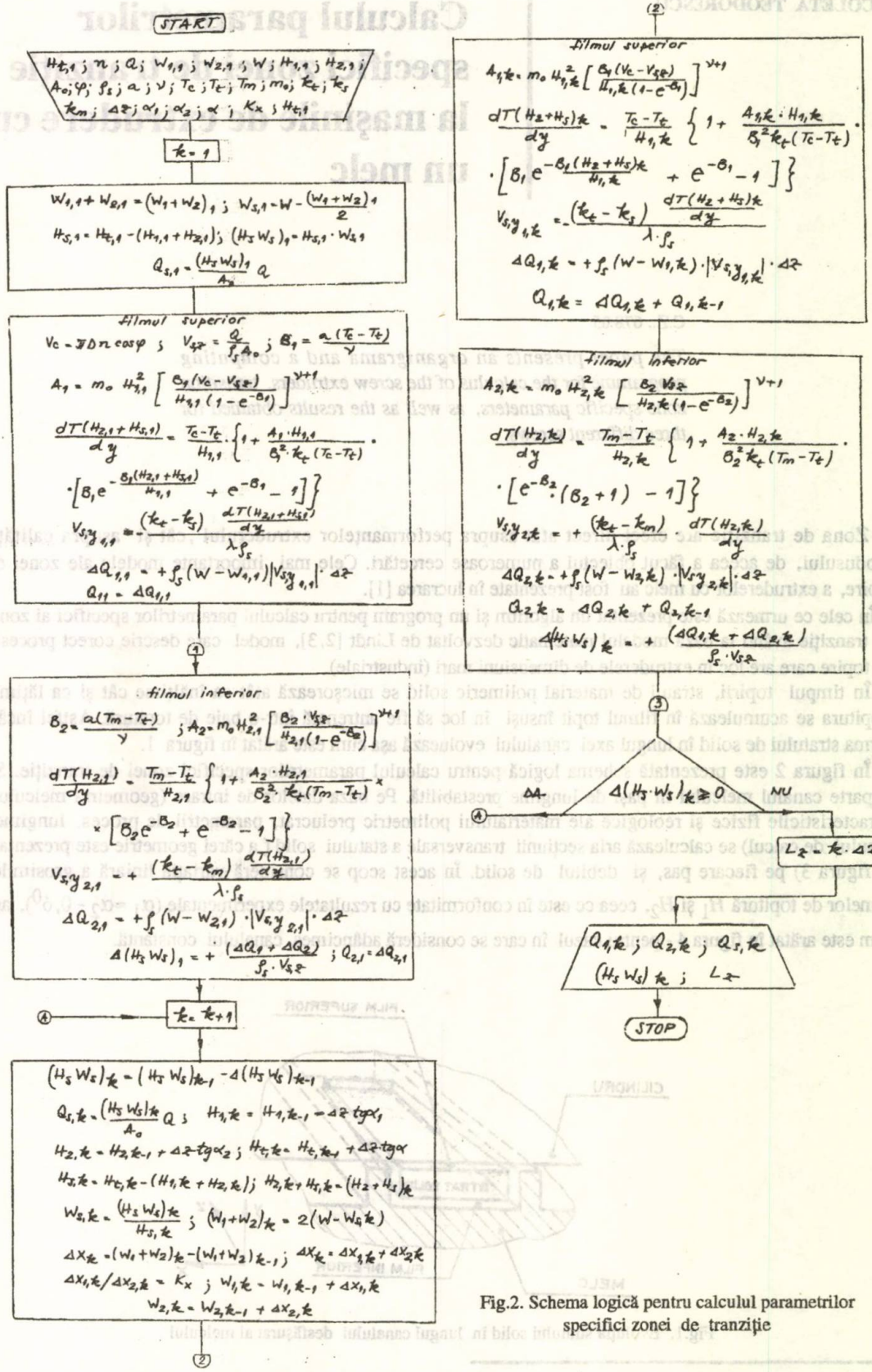


Fig.2. Schema logică pentru calculul parametrilor specifici zonei de tranziție

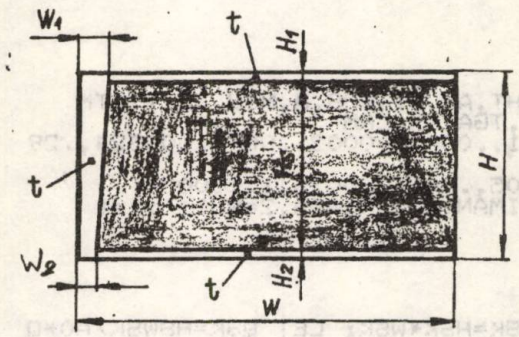


Fig.3. Forma secţiunii transversale prin canal, în zona de tranziţie: *t* - topitură; *s* - solid

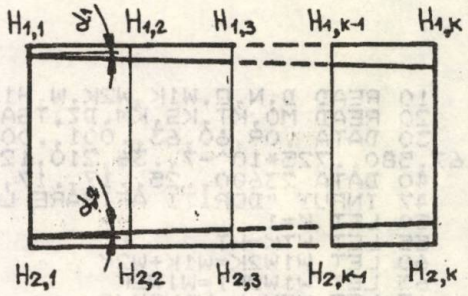


Fig.4. Variaţia grosimii filmelor de topitură H_1, H_2 în lungul zonei de tranziţie

Grosimea stratului solid este dată de relaţia :

$$H_s = H_{tot} - (H_1 + H_2) \qquad (1)$$

în care H_{tot} poate fi constant sau variabil, caz în care, pentru pasul k se poate scrie* :

$$H_{tot,k} = H_{t,k-1} - \Delta z \cdot \mathrm{tg}\alpha \qquad (2)$$

S-a calculat variaţia următorilor parametri în lungul canalului melcului : Q_1, Q_2 - debitul în filmul de topitură superior, respectiv inferior, Q_S - debitul de solid şi aria secţiunii transversale a stratului solid ($H_S \cdot W_S$).

Pentru aceasta s-au calculat componentele vitezei stratului solid pe direcţiile z şi y. Componenta pe direcţia y a vitezei este afectată de transferul termic ce are loc la interfaţa solid-topitură. În cazul de faţă modelul cosiderat pentru transferul termic este diferit de cel utilizat de Lindt în lucrările sale, respectiv se consideră variaţia temperaturii pe adâncimea canalului, proprie comportării nenewtoniene a topiturii (faţă de considerarea variaţiei de temperatură pe adâncimea canalului, corespunzătoare comportării newtoniene a topiturii - utilizată de Lindt), de tipul :

$$\frac{dT}{dy} - D \cdot e^{-B\frac{y}{\delta}} - E = 0 \qquad (3)$$

în care D, B şi E sunt constante corespunzătoare celor două filme de topitură.

Expresiile pentru variaţia temperaturii pentru cele două filme de topitură, superior şi inferior se pot observa în organigramă.

Au fost făcute simulări pentru următoarele date de intrare :

$D = 0,09$ m; n=60 rot/min; Q=63kg/h; $W_{1,1} = 10^{-3}$m; $W_{2,1}$=0,5· 10^{-3}m; W=81.10^{-3}m; $H_{1,1}$=0,2· 10^{-3}m; $H_{2,1}$=0,2 . 10^{-3}m;H_t=4 . 10^{-3}m; $A_0 = 324 \cdot 10^{-6}$m^2; φ_0=17^0; ρ_s=580 kg/m^3; a=0,725 · 10^{-7}m^2/s; $\upsilon = 0,36$; $T_c = 210^0$C; T_t=120^{0}C; T_m=170^{0}C; m_0=23,6 . 10^{-3}N/m^2 . s$^{\upsilon}$; k_t=0,25J/m grd s; $k_s = 0,17$ J/m grd s ; $k_m = 0,17$ J/m grd s; Δz=0,2 m; tg α_1 =5 · 10^{-4}; tg $\alpha_2 = 4 \cdot 10^{-4}$; tg$\alpha = 0$; K_x=1; $\lambda = 130 \cdot 10^3$ J/kg.

Utilizând programul de calcul prezentat în figura 5 s-au obţinut variaţiile ariei secţiunii şi a debitelor Q_1, Q_2, Q_S prezentate grafic în figurile 6 şi 7. Rezultatele obţinute cu ajutorul programului de calcul scris în limbaj BASIC şi rulat pe calculator TIMS sunt prezentate în tabelul 1. Se observă că pentru cazul analizat lungimea necesară topiturii este foarte mare, adâncimea constantă a canalului defavorizând procesul de topire.

S-a considerat în continuare cazul unui melc cu adâncime variabilă (liniar) descrescătoare în lungul zonei de tranziţie tg$\alpha = 0,001$); cu această modificare s-au obţinut rezultatele trecute în tabelul 2.

Din variaţiile ariei secţiunii şi a debitelor prezentate în figurile 8 şi 9 se observă micşorarea lungimii necesare pentru topire pentru melcul cu conicitate.

---

* Simbolurile sunt prezentate în lista de notaţii

```
  10 READ D,N,Q,W1K,W2K,W,H1K,H2K,HT,A0,FI,ROS,A,NIU,TC,TT,TM
  20 READ MO,KT,KS,KM,DZ,TGA1,TGA2,TGA,KX,LAM
  30 DATA .04,60,63,.001,.0005,.081,.0002,.0002,.004,.000324,.29
67,580,.725*10^-7,.36,210,120,170
  40 DATA 23600,.25,.17,.17,.2,.0005,.0004,.0015,1,130000
  47 INPUT "DORITI AFISARE LA IMPRIMANTA ? (1=DA,2=NU) ";tst
  50 LET K=1
  55 LET HTK=HT
  60 LET W1W2K=W1K+W2K
  65 LET W1W2K1=W1W2K
  67 LET WSK=W-W1W2K/2
  70 LET HSK=HT-(H1K+H2K): LET HSWSK=HSK*WSK: LET QSK=HSWSK/A0*Q

  75 IF tst=1 THEN  LPRINT  CHR$ (27);"W": LPRINT  TAB 3;"Q1,k
 Q2,k    Qs,k    HsWs)k  Lz"
  77 IF tst=1 THEN  LPRINT : LPRINT : PRINT  CHR$ (27);"@"
  80 REM FILMUL SUPERIOR
  90 LET VC= PI *D*N* COS FI/60: LET VSZ=Q/ROS/A0/3600: LET B1=A
*(TC-TT)/NIU
 100 LET A1=MO*H1K*H1K*(B1*(VC-VSZ)/H1K/(1- EXP -B1))^(NIU+1)
 110 LET H21HS1=H2K+HSK
 120 LET DTP=(TC-TT)/H1K*(1+A1*H1K/B1/B1/KT/(TC-TT)*(B1* EXP (-B
1*H21HS1/H1K)+ EXP -B1-1))
 130 LET VSY1K=(KT-KS)*DTP/LAM/ROS: LET DQ1K=ROS*(W-W1K)*VSY1K*D
Z
 140 REM FILMUL INFERIOR
 150 LET B2=A*(TM-TT)/NIU: LET A2=MO*H2K*H2K*(B2*VSZ/H2K/(1- EXP
 -B2))^(NIU+1)
 160 LET DTH=(TM-TT)/H2K*(1+A2*H2K/B2/B2/KT/(TM-TT)*(B2* EXP -B2
+ EXP -B2-1))
 170 LET VSY2K=(KT-KM)*DTHAM/ROS
 180 LET DQ2K=ROS*(W-W2K)*VSY2K*DZ: LET DHSWSK=(DQ1K+DQ2K)/ROS/V
SZ
 185 LET Q1K=DQ1K: LET Q2K=DQ2K
 187 PRINT Q1K,Q2K,QSK,HSWSK
 188 IF TST=1 THEN  LPRINT  TAB 3;Q1K; TAB 18;Q2K; TAB 34;QSK; T
AB 49;HSWSK: LPRINT
 190 LET K=K+1
 200 LET HSWSK=HSWSK-DHSWSK: LET QSK=HSWSK/A0*Q: LET H1K=H1K+DZ*
TGA1
 210 LET H2K=H2K+DZ*TGA2: LET HTK=HTK-DZ*TGA: LET HSK=HTK-(H1K+H
2K)
 220 LET H2HSK=H2K+HSK: LET WSK=HSWSK/HSK: LET W1W2K=2*(W-WSK)
 225 LET DXK=W1W2K-W1W2K1
 230 LET DX2K=DXK/(KX+1): LET DX1K=KX*DX2K: LET W1K=W1K+DX1K: LE
T W2K=W2K+DX2K
 240 REM FILMUL SUPRIOR
 250 LET A1K=MO*H1K*H1K*(B1*(VC-VSZ)/H1K/(1- EXP -B1))^(NIU+1)
 260 LET DTP=(TC-TT)/H1K*(1+A1K*H1K/B1/B1/KT/(TC-TT)*(B1* EXP (-
B1*H2HSK/H1K)+ EXP -B1-1))
 270 LET VSY1K=(KT-KS)*DTP/LAM/ROS
 280 LET DQ1K=ROS*(W-W1K)*VSY1K*DZ: LET Q1K=Q1K+DQ1K
 290 REM FILMUL INFERIOR
 300 LET A2K=MO*H2K*H2K*(B2*VSZ/H2K/(1- EXP -B2))^(NIU+1)
 310 LET DTH=(TM-TT)/H2K*(1+A2*H2K/B2/B2/KT/(TM-TT)*( EXP -B2*(B
2+1)-1))
 320 LET VSY2K=(KT-KM)*DTH/LAM/ROS: LET DQ2K=ROS*(W-W2K)*VSY2K*D
Z
 330 LET Q2K=Q2K+DQ2K: LET DHSWSK=(DQ1K+DQ2K)/ROS/VSZ
 332 LET LZ=K*DZ
 334 IF HSWSK<0 THEN 0 TO 355
 337 PRINT Q1K,Q2K,QSK,HSWSK,LZ
 338 IF TST=1 THEN  LPRINT  TAB 3;Q1K; TAB 18;Q2K; TAB 34;QSK; T
AB 49;HSWSK; TAB 66;LZ: LPRINT
 340 IF HSWSK >= 0 THEN  LET W1W2K1=W1W2K: GO TO 190
 355 STOP
```

Fig.5. Program de calcul al parametrilor specifici zonei de tranziție (limbaj BASIC, calculator TIMS)

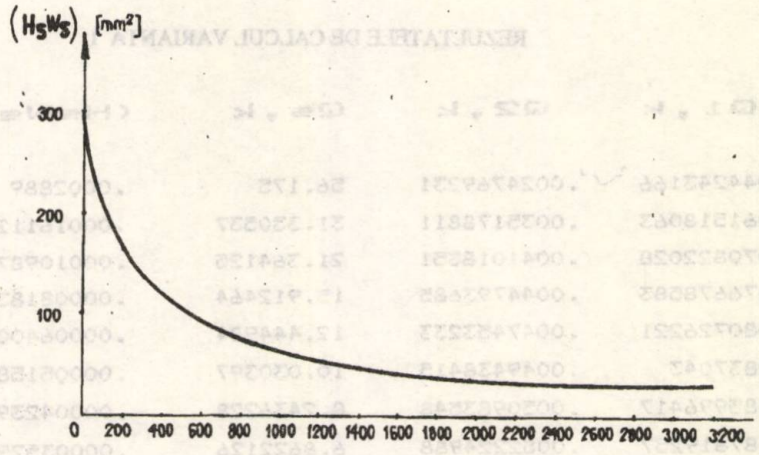


Fig.6. Variaţia ariei secţiunii stratului solid în lungul zonei de tranziţie pentru melc de adâncime constantă (I)

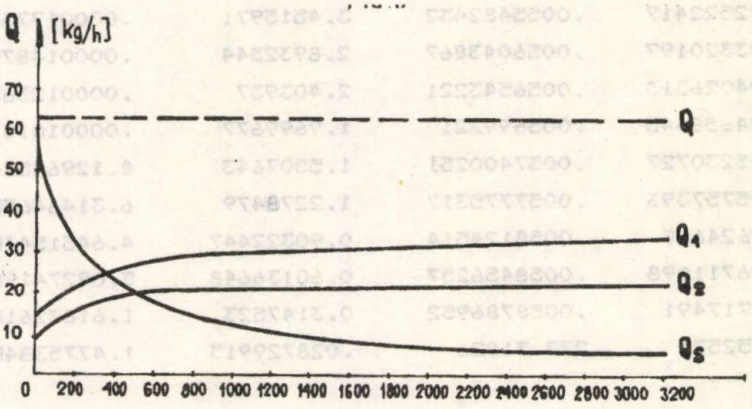


Fig.7. Variaţia debitelor Q_1, Q_2 şi Q_S în lungul zonei de tranziţie pentru melc de adâncime constantă (I)

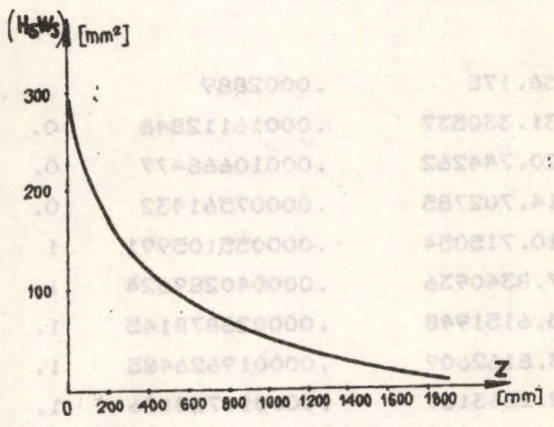


Fig.8. Variaţia secţiunii stratului solid în lungul zonei de tranziţie pentru melc de adâncime liniar descrescătoare (II)

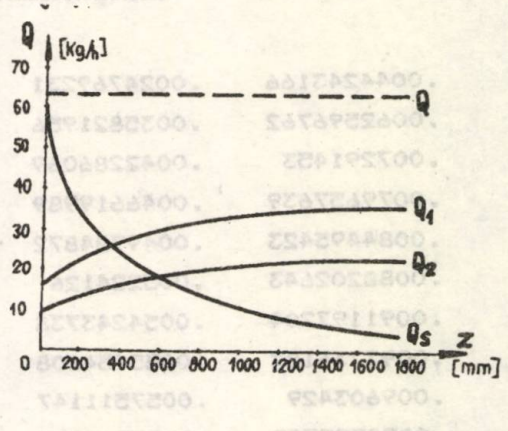


Fig.9. Variaţia debitelor Q_1, Q_2 şi Q_S în lungul zonei de tranziţie pentru melc de adâncime liniar descrescătoare (II)

Tabelul 1

REZULTATELE DE CALCUL VARIANTA I

Q1 , k	Q2 , k	Qs , k	(HsWs) k	Lz
.0044243166	.0024769231	56.175	.0002889	
.0061518063	.0035178811	31.330537	.00016112848	0.4
.0070822028	.0041018351	21.364125	.00010987264	0.6
.0076678583	.0044793685	15.912464	.000081835527	0.8
.0080726221	.0047453233	12.444984	.000064002773	1
.00837043	.0049438415	10.030397	.000051584896	1.2
.0085996417	.0050983548	8.2436228	.000042395775	1.4
.0087819257	.0052224988	6.8622126	.000035291379	1.6
.0089307907	.005324785	5.7590717	.000029618083	1.8
.009055257	.0054108065	4.8549275	.000024968198	2
.0091610066	.0054843831	4.0971715	.000021071168	2.2
.0092522417	.0055482432	3.4515971	.000017751071	2.4
.0093320197	.0056043867	2.8932544	.000014879594	2.6
.0094026313	.0056543221	2.403937	.000012363104	2.8
.0094658445	.005699221	1.9699677	.000010131262	3
.0095230727	.0057400251	1.5807643	8.129645E-6	3.2
.0095757393	.0057775317	1.2278479	6.3146465E-6	3.4
.009624669	.0058124514	0.90322447	4.6451544E-6	3.6
.0096711098	.0058456257	0.60136648	3.0927419E-6	3.8
.009717491	.0058786952	0.3147523	1.6187261E-6	4
411.52571	277.71026	.028729913	1.4775384E-7	4.2

Tabelul 2

REZULTATELE DE CALCUL VARIANTA II

.0044243166	.0024769231	56.175	.0002889	
.0062596762	.0035821956	31.330537	.00016112848	0.
.007291453	.0042286069	20.744262	.00010668477	0.
.0079657639	.0046619989	14.702785	.00007561432	0.
.0084495423	.0049784872	10.715054	.000055105991	1
.0088202643	.005224126	7.8340936	.000040289624	1.
.0091197204	.0054243738	5.6151948	.000028878145	1.
.0093736187	.0055954608	3.8162609	.000019626485	1.
.009603429	.0057511147	2.2863139	.000011758186	1.
.0098599709	.0059245295	0.89864281	4.6215916E-6	2

Tabelul 3

REZULTATELE DE CALCUL VARIANTA III

Q1,k	Q2,k	Qs,k	(HsWs)k	Lz
.0044243166	.0024769231	56.175	.0002889	
.0063187972	.0036174449	31.330537	.00016112848	0.4
.007410963	.0043011899	20.404529	.00010493758	0.6
.0081436794	.0047712615	14.01125	.000072057855	0.8
.0086857979	.0051249463	9.681213	.000049789095	1
.009119696	.0054113047	6.4563209	.000033203936	1.2
.0094983287	.0056633019	3.8633976	.000019868902	1.4
.0099180143	.0059417513	1.5931296	8.1932382E-6	1.6

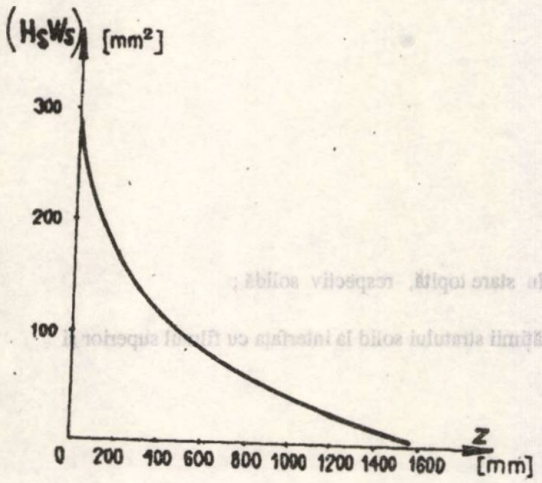


Fig.10. Variaţia ariei secţiunii stratului solid în lungul zonei de tranziţie pentru melc de adâncime liniar descrescătoare (III)

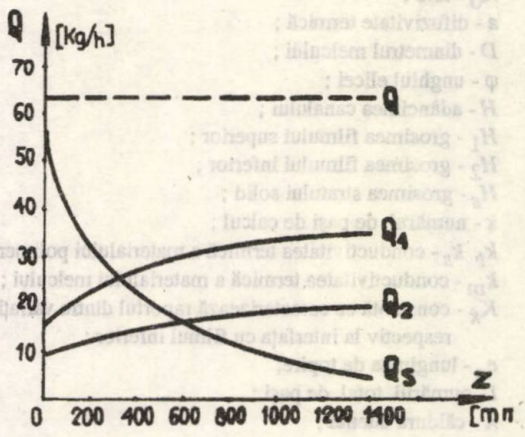


Fig.11. Variaţia debitelor Q_1, Q_2 şi Q_s în lungul zonei de tranziţie pentru melc cu adâncime liniar descrescătoare (III)

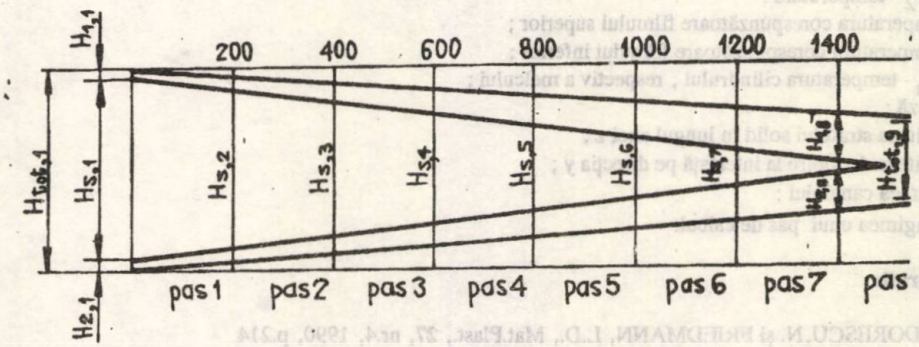


Fig.12. Variaţia adâncimii canalului melcului şi a grosimii stratului solid în lungul zonei de tranziţie pentru varianta (III)

Mărind panta de variaţie a adâncimii canalului(tg $\alpha = 0,0015$) s-au obţinut rezultatele prezentate în tabelul 3.

Din variaţiile ariei secţiunii şi a debitelor prezentate în figurile 10 şi 11 se observă că această ultimă variantă este cea mai bună, forma conică a melcului influenţând favorabil topirea. În figura 12 sunt prezentate variaţiile adâncimii melcului şi ale grosimii stratului solid (şi deci şi a filmelor de topitură) în lungul melcului pentru ultimul caz prezentat.

Concluzii

Programul de calcul prezentat este util pentru optimizarea geometrică a melcului la proiectare sau pentru estimarea performanţelor de topire ale unui melc existent. Problema s-a rezolvat propunând o corelaţie geometrică nouă diferită de ceea ce s-a propus până acum, a zonelor de solid şi topitură în canal, prezentată în figura 3, care descrie mai apropiat topirea în cazul încălzirii cilindrului şi melcului neutru, cazul cel mai des întâlnit la extruderele industriale. De asemenea, s-a considerat variaţia temperaturii pe adâncimea canalului proprie comportării nenewtoniene a topiturii materialului polimeric (faţă de comportarea newtoniană considerată de Lindt în modelul său).

S-a obţinut o metodă de calcul rapid, uşor de aplicat.

Notaţii

A_0 - arie ;
a - difuzivitate termică ;
D - diametrul melcului ;
φ - unghiul elicei ;
H - adâncimea canalului ;
H_1 - grosimea filmului superior ;
H_2 - grosimea filmului inferior ;
H_s - grosimea stratului solid ;
k - numărul de paşi de calcul ;
k_t, k_s - conductivitatea termică a materialului polimeric în stare topită, respectiv solidă ;
k_m - conductivitatea termică a materialului melcului ;
K_x - constantă ce caracterizează raportul dintre variaţia lăţimii stratului solid la interfaţa cu filmul superior şi respectiv la interfaţa cu filmul inferior ;
e_z - lungimea de topire;
l - numărul total de paşi ;
λ - căldură latentă ;
m_0 - constanta ecuaţiei reologice ;
υ - exponentul ecuaţiei reologice ;
n - turaţia ;
P - presiunea ;
Q, Q_1, Q_2, Q_s - debite ;
ΔQ - variaţia debitului pe un pas ;
ρ - densitate ;
T, T_1, T_2 - temperatură ;
T_1 - temperatura corespunzătoare filmului superior ;
T_2 - temperatura corespunzătoare filmului inferior ;
T_c, T_m - temperatura cilindrului , respectiv a melcului ;
V - viteză ;
V_{sz} - viteza stratului solid în lungul axei z ;
V_{sy} - viteza de topire la interfaţă pe direcţia y ;
W - lăţimea canalului ;
Δz - lungimea unui pas de calcul.

Bibliografie

1. TEODORESCU, N. şi FRIEDMANN, L.D., Mat.Plast., **27**, nr.4, 1990, p.214
2. LINDT, J.T., PES, **4**, 1976, p. 284
3. LINDT, J.T., PES, **17**, 1981, p.162

Intrat în redacţie : 14 X 1993

EUGEN ROMAN
VIOREL SURCEL

Coroziunea unor aliaje amorfe în medii acide

C.Z.: 620.193.4

The $FeCr_{10}P_{13}C_7$ and $Ni_{60}Nb_{40}$ amorphous alloys behaviour in 0,1 and 1N H_2SO_4 and HCl solutions was gravimetrically and electrochemically studied. The FeCrPC alloy presents a high corrosion resistance in the tested solutions. The NiNb alloy shows an excellent corrosion resistence in diluted acid media, due to its self - passivation.

Aliajele amorfe constituie o clasă de materiale mult studiate în ultimele două decenii [1-4]. Structura amorfă conferă acestor materiale o serie de proprietăţi deosebite, care permit utilizarea acestora în diverse domenii. Alături de proprietăţi mecanice remarcabile, proprietăţi magnetice şi electrice deosebite, proprietăţi acustice, rezistenţă ridicată la radiaţii, aceste aliaje au o rezistenţă la coroziune mult mai ridicată decât a aliajelor cristaline corespunzătoare.

Aliajele amorfe cu bază fier, ce conţin ca element principal de aliere cromul, prezintă o rezistenţă la coroziune bună în medii de mare agresivitate, în care oţelurile inoxidabile, cu structură cristalină, se corodează cu viteze ridicate sau sunt susceptibile la diverse forme de coroziune localizată [5]. O comportare la coroziune cu totul aparte caracterizează aliajele de nichel ce conţin niobiu, tantal sau titan (medii acide concentrate la temperatura de fierbere) [6].

În această lucrare este urmărită rezistenţa la coroziune în medii acide pentru două aliaje amorfe - FeCrPC şi NiNb, obţinute prin răcire ultrarapidă la Institutul Naţional de Metale Rare.

Partea experimentală

S-a determinat rezistenţa la coroziune în soluţii acide (acid sulfuric şi acid clorhidric) pentru două aliaje amorfe, respectiv $FeCr_{10}P_{13}C_7$ şi $Ni_{60}Nb_{40}$, obţinute prin răcire ultrarapidă sub formă de bandă cu lăţimea de 0,6 - 0,7 cm şi grosimea de aproximativ 50μ.

Pentru măsurarea vitezelor de coroziune în soluţii 1N HCl şi 1N H_2SO_4 s-au utilizat eşantioane cu suprafaţa de 8 - 20 cm^2. Suprafaţa probelor nu a fost prelucrată înainte de imersare, ci doar degresată în acetonă şi spălată cu apă distilată. Eşantioanele au fost menţinute în mediul coroziv 168 h la temperatura camerei.

În măsurătorile electrochimice s-au folosit electrozi cu suprafaţa de 2-4cm^2. Contactul electric s-a asigurat printr-un fir de fier pur (ø = 0,2 mm), prins de aliaj prin sudură în punct. Punctul de sudură a fost izolat cu răşină epoxidică, apoi electrodul a fost prins într-un dop de teflon prin aceeaşi răşină. Electrozii au fost curăţaţi cu acetonă şi apă distilată. S-a folosit o celulă de sticlă, cu contraelectrodul confecţionat din platină, Potenţialele s-au măsurat faţă de electrodul saturat de calomel.

Dr.chim. EUGEN ROMAN, Academia Română - Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.
Ing. VIOREL SURCEL, Institutul Naţional de Metale Rare - Bucureşti.

S-au făcut măsurători de potenţial în circuit deschis până la stabilizatre şi s-au trasat curbe anodice de polarizare în următoarele sisteme : aliaj FeCrPC - soluţii 1N şi 0, 1N H_2SO_4 şi HCl şi aliaj NiNb - soluţii 1N H_2SO_4 şi 1N HCl, la 20^0C.

Măsurătorile de potenţial de coroziune s-au pornit după o polarizare catodică la o densitate de curent de 1mA/cm^2 timp de 15 min. Ca aparat de măsură s-a folosit un voltmetru electronic Rhode - Schwartz, tip URI.

Pentru trasarea curbelor de polarizare anodică s-a apelat la metoda potenţiodinamică, viteza de variaţie a potenţialului fiind de 100 mV/min. S-a pornit de la potenţialul de coroziune după stabilizare, curbele fiind trasate până la un potenţial de +1500mV. S-au înregistrat curbele directe şi reverse pe domeniul amintit.

Circuitul electric cuprinde un potenţiostat tip PRT-40-IX (Tacussel), echipat cu un motoraş Tacussel pentru variaţia potenţialului şi un înregistrator Servotrace (Sefram).

Rezultate şi discuţii

Coroziunea aliajelor amorfe FeCrPC şi NiNb în medii acide

Rezultatele testelor de coroziune sunt cuprinse în tabelul 1. Aliajul amorf FeCrPC prezintă, în soluţie 1N H_2SO_4, o viteză de coroziune mult mai redusă decât oţelurile inoxidabile uzuale. Aceeaşi superioritate este evidentă şi în soluţie 1N HCl.

Aliajul amorf NiNb este practic imun în soluţiile acide încercate, viteza de coroziune nefiind detectabilă prin cântărire la balanţa analitică.

Comportarea electrochimică a aliajului amorf FeCrPC în soluţii de acid sulfuric

În figura 1 sunt prezentate variaţiile în timp ale potenţialului de coroziune pentru aliajul FeCrPC în soluţii de acid sulfuric.

În soluţie 1N H_2SO_4, potenţialul de coroziune se stabilizează rapid, după circa 10 min. La contactul aliajului cu soluţia mai diluată se formează pe suprafaţă un film, care determină deplasarea potenţialului de coroziune spre valori mai nobile (cu peste 200 mV) şi o stabilizare mai lentă (aproximativ 2 h).

Conform curbelor de polarizare anodică (fig.2), aliajul nu se autopasivează în nici una dintre soluţii, devenind însă pasiv prin polarizare. Caracteristicile electrochimice ale aliajului obţinute din curbele de polarizare sunt date în tabelul 2. În soluţia mai diluată se obţin valori evident mai scăzute ale curentului critic de pasivare şi ale curentului în stare pasivă.

În ambele soluţii curbele reverse indică stabilitatea ridicată a filmelor obţinute prin polarizare anodică - valori mai mici ale densităţii de curent şi revenire în zona catodică la potenţiale mult mai nobile decât potenţialele de coroziune.

Tabelul 1

REZISTENŢA LA COROZIUNE A ALIAJELOR AMORFE FeCrPC ŞI NiNb ÎN SOLUŢII DE ACID SULFURIC ŞI ACID CLORHIDRIC

Aliaj	Viteză de coroziune, mm/an	
	1N H_2SO_4	1N HCl
FeCrPC	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
NiNb	0	0

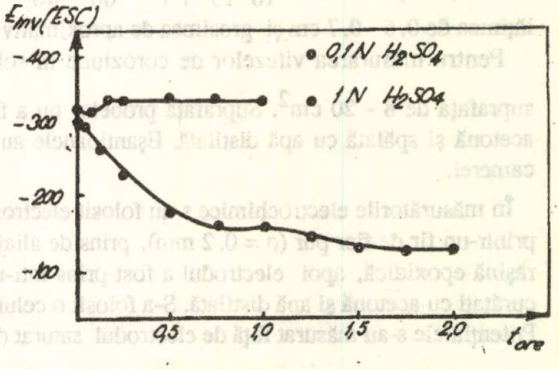


Fig.1. Variaţia potenţialelor de coroziune în timp pentru aliajul amorf Fe CrPC în soluţii de acid sulfuric

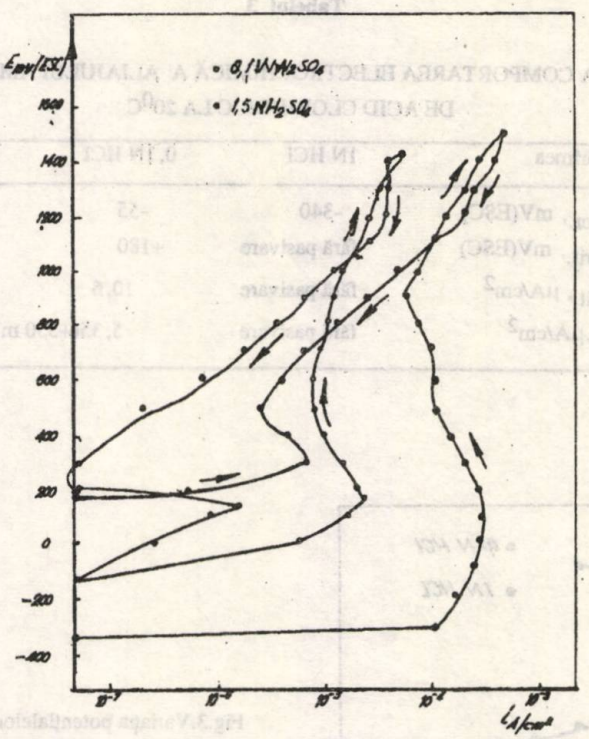


Fig.2. Curbe de polarizare anodică pentru aliajul amorf FeCrPC în soluţii de acid sulfuric

Tabelul 2

DATE REFERITOARE LA COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI AMORF FeCrPC ÎN SOLUŢII DE ACID SULFURIC LA 20^0C

Mărimea	1N H_2SO_4	0,1N H_2SO_4
$E_{cor.}$, mV (ESC)	-340	-125
$E_{crit.}$, mV (ESC)	+150	+180
$i_{crit.}$, $\mu A/cm^2$	285	22
i_p, $\mu A/cm^2$	63(+940mV)	7,8(+560mV)

Comportarea electrochimică a aliajului amorf FeCrPC în soluţii de acid clorhidric

Variaţia potenţialelor de coroziune (fig.3) ale aliajului amorf FeCrPC în soluţii de acid clorhidric (după prepolarizare catodică) este asemănătoare celei obţinute în soluţii de acid sulfuric, respectiv o stabilizare rapidă pentru soluţia mai concentrată şi mai lentă în soluţie 0,1N HCl. De remarcat potenţialul de coroziune mai nobil în ultima soluţie, ceea ce indică probabil o rezistenţă mai bună decât în soluţia corespunzătoare de acid sulfuric.

În ambele soluţii de acid clorhidric, aliajul nu se autopasivează (fig.4), iar în soluţie 1N HCl nu se obţine pasivare nici la polarizare anodică. Pe suprafaţă se formează un film de produşi de coroziune care limitează dizolvarea (0,8 mA/cm^2).

Pentru soluţia 0,1N HCl se obţine pasivarea mai uşor decât în soluţia 0,1 H_2SO_4. Filmul format prin polarizare anodică este foarte stabil, ceea ce duce la o trecere în catodic pentru curba reversă la un potenţial de + 770 mV. Se obţine o buclă catodică la polarizări mai negative cu un maxim de 16$\mu A/cm^2$ la +100mV.

Lipsa unei creşteri bruşte a curentului la polarizare anodică şi histereza negativă a curbelor reverse indică absenţa coroziunii în puncte.

Tabelul 3

DATE REFERITOARE LA COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI AMORF FeCrPC ÎN SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC LA 20^0C

Mărimea	1N HCl	0,1N HCl
$E_{cor.}$, mV(ESC)	-340	-55
$E_{crit.}$, mV(ESC)	fără pasivare	+180
$i_{crit.}$, $\mu A/cm^2$	fără pasivare	10,6
i_p, $\mu A/cm^2$	fără pasivare	5,35(+550 mV)

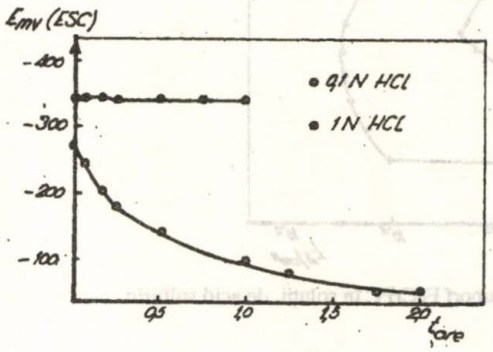


Fig.3.Variația potențialelor de coroziune în timp pentru aliajul amorf FeCrPC în soluții de acid clorhidric

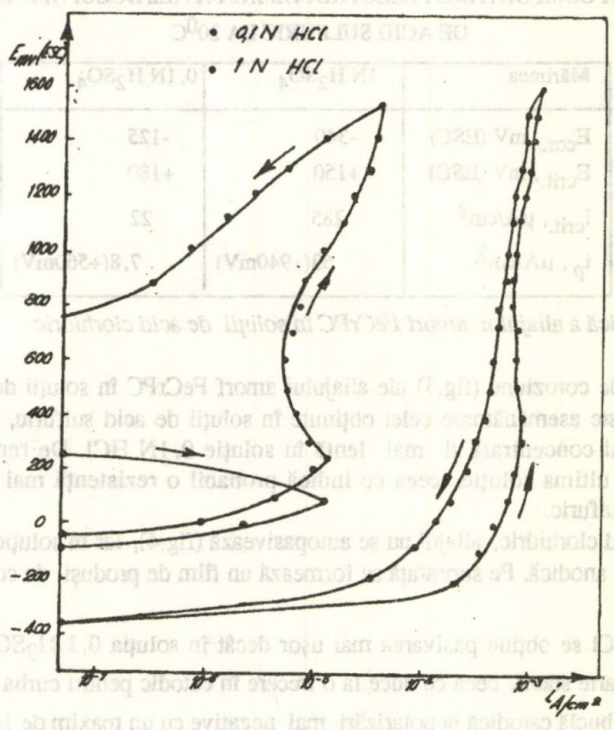


Fig.4. Curbe de polarizare anodică pentru aliajul amorf FeCrPC în soluții de acid clorhidric

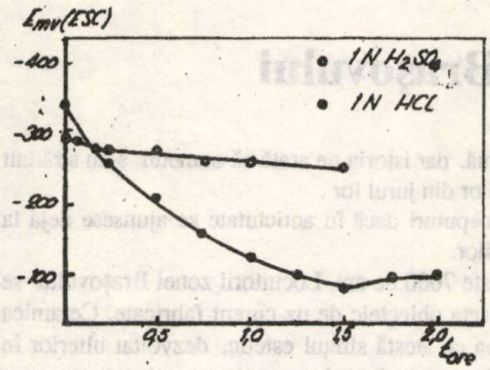


Fig.5. Variaţia potenţialelor de coroziune în timp pentru aliajul amorf NiNb în soluţii 1N H_2SO_4 şi 1N HCl

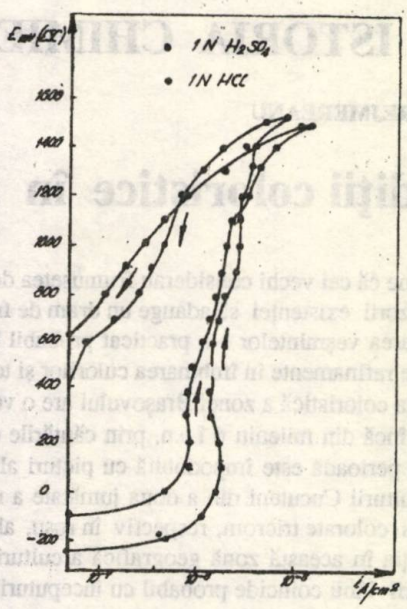


Fig.6. Curbe de polarizare anodică pentru aliajul amorf NiNb în soluţii 1N H_2SO_4 şi 1N HCl

Comportarea electrochimică a aliajului amorf NiNb în soluţii acide

Măsurătorile electrochimice confirmă rezistenţa ridicată la coroziune a aliajului amorf NiNb în soluţii de acid sulfuric şi clorhidric, concentraţie 1N, la temperatura camerei. Potenţialele de coroziune se stabilizează destul de lent (după prepolarizare catodică), în special în soluţie 1N HCl (fig.5).

Conform curbelor de polarizare anodică (fig.6), aliajul se autopasivează în ambele soluţii (1N H_2SO_4 - $E_{cor.}$ = - 260 mV şi i_p = 1,4 μA/cm^2 ; 1N HCl - $E_{cor.}$ = - 90mV şi i_p = 0,8μA/cm^2). Filmele formate sunt extrem de stabile, trecerea în zona catodică pentru curbele reverse făcându-se la potenţiale mult mai nobile decât potenţialele de coroziune în circuit deschis (+420mV pentru 1N H_2SO_4 şi +630mV pentru 1N HCl).

Concluzii

1. Aliajul amorf FeCrPC prezintă o rezistenţă la coroziune ridicată în soluţii 1N H_2SO_4 şi 1N HCl, superioară aliajelor feroase cristaline (oţeluri inoxidabile feritice şi austenitice).
2. În soluţie de acid sulfuric, aliajul FeCrPC se dizolvă activ, pasivându-se doar la polarizare anodică. Filmul format la polarizare anodică are o stabilitate ridicată, potenţialele de trecere în zona catodică - curbe reverse, fiind mai nobile decât potenţialele de coroziune în circuit deschis.
3. În soluţii de acid clorhidric, aliajul amorf FeCrPC se dizolvă activ, pasivându-se la polarizare anodică doar în soluţia 0,1N HCl. Pentru soluţia mai concentrată, dezolvarea anodică este controlată de viteza de dizolvare a unui film cu proprietăţi protectoare slabe.
4. Aliajul amorf NiNb este foarte rezistent la acţiunea soluţiilor 1N H_2SO_4 şi 1N HCl. Aliajul se autopasivează în ambele soluţii, densităţile de curent fiind scăzute pe un domeniu larg de potenţiale. Filmele formate prin polarizare anodică sunt foarte rezistente la acţiunea mediilor, trecerea în zona catodică având loc la potenţiale foarte pozitive pentru curbele reverse.

Bibliografie

1. GILMAN, J.J., J.Physique, **41**, 1980, p.811
2. GIESSEN, B.C. şi WANG, S., J.Physique Suppl., **8**, nr.41, 1980, p.95
3. MASUMOTO, T. şi HASHIMOTO, K., Ann.Rev.Mater.Sci., **8**, 1978, p.216
4. POLK, D.E. şi GIESSEN, B.C., Mat.Sci.Eng., **23**, 1976, p.309
5. MASUMOTO, T., HASHIMOTO, K. FUJIMORI, H., Sci.Rep.Res.Inst., (Tohoku Univ.), 25 A, nr. 6, 1975, p.232
6. SHIMAMURA, K., KAWASHIMA, A., ASAMI, K. şi HASHIMITO, K., Sci.Rep.Res.Inst. (Tohoku Univ.), Ser.A, 1986, p.196

Intrat în redacţie : 29 IX 1991

DIN ISTORIA CHIMIEI

IOAN PREJMEREANU

Tradiţii coloristice în zona Braşovului

Se spune că cei vechi considerau frumuseţea de origine divină, dar istoria ne arată că oamenii s-au străduit încă din zorii existenţei să adauge un dram de frumos lucrurilor din jurul lor .

Colorarea veşmintelor s-a practicat probabil încă de la începuturi dacă în antichitate se ajunsese deja la adevărate rafinamente în îmbinarea culorilor şi tehnica vopsirilor.

Tradiţia coloristică a zonei Braşovului are o vechime de peste 7000 de ani. Locuitorii zonei Braşovului se remarcă încă din mileniu 6 î.e.n. prin căutările de a înfrumuseţa obiectele de uz curent fabricate. Ceramica din acea perioadă este împodobită cu picturi alb-gălbui, ceea ce atestă simţul estetic, dezvoltat ulterior în cadrul culturii Cucuteni din a doua jumătate a mileniului 4 î.e.n. prin introducerea unor motive geometrice armonios colorate tricrom, respectiv în roşu, alb şi negru.

Apariţia în această zonă geografică a culturii inului cu circa 3000 de ani în urmă şi apoi a cânepii şi prelucrării lânii coincide probabil cu începuturile producţiei textile şi apoi a colorării veşmintelor pe aceste meleaguri.

Dezvoltarea puternică a producţiei textile şi a comerţului după secolul al XIII-lea determină intensificarea meşteşugului vopsitului textilelor, iniţial cu coloranţi naturali de origine vegetală autohtoni şi apoi cu alţii aduşi de negustorii braşoveni şi străini.

Uneltele rudimentare iniţiale au fost înlocuite în timp cu instalaţii şi utilaje de vopsire din ce în ce mai moderne în vederea satisfacerii exigenţelor crescânde ale consumatorilor şi ale standardelor de calitate din ultimele decenii.

Progresele în extracţia şi utilizarea coloranţilor , cunoştinţele dobândite de-a lungul secolelor se continuă prin apariţia la Codlea la începutul secolului al XX-lea a unei fabrici de coloranţi de sinteză a cărei producţie trece în aceşti ani de 10 000 t/an.

Localizarea geografică şi istorică

Aflată aproximativ în centrul României zona Braşovului, cunoscută sub numele de Ţara Bârsei ("Terra Borza" şi apoi "Burzenland") [1], este situată în curbura munţilor Carpaţi. La sud şi est Ţara Bârsei este flancată de munţii Bucegi, Piatra Mare, Buzău, iar la vest şi nord de munţii Perşani şi Baraolt. Depresiunea Ţara Bârsei, ferită de brâul de munţi care o înconjoară, are şi un bogat bazin hidrografic format din cursul superior al râului Olt şi al afluenţilor săi din zonă, Bârsa, Timişul cu Ghimbăşelul, Tărlung , Vulcăniţa, Crizbavul, Bogata, Comana.

Condiţiile geografice, hidrografice şi climaterice favorabile au determinat prezenţa stabilă în aceste locuri a unor locuitori încă din neolitic, ceramica descoperită la Hărman, din perioada de sfârşit a culturii Criş cu urme de pictură alb-gălbuie din mileniul 6 î.e.n., atestând acest lucru.

Continuitatea aşezărilor omeneşti este atestată de descoperirea obiectelor din cultura ceramicii liniare "cu capete de note muzicale" din a doua jumătate a milenului 5 î.e.n. de la Rupea şi Hărman şi apoi din cadrul culturii Cucuteni din a doua jumătate a mileniului 4 î.e.n. la Hărman, Feldioara şi Leţ şi din cultura Tei din secolele XVI - XV î.e.n.

În prima perioadă a epocii bronzului aşezările aparţinând culturii Schneckenberg erau amplasate pe înălţimi apărate în mod natural ca cele de pe Dealul Melcilor şi Sprenghi la Braşov, Dealul Lempeş la Hărman, Dealul Popilor la Ariuşd [2]. Există dovezi privind ocupaţia locuitorilor din această perioadă cu cultura plantelor şi creşterea animalelor.

Cultura dacilor este prezentă la Cristian, Braşov, Sânpetru [3], în secolele I î.e.n. şi I e.n. existând aşezări dacice la Pietrele lui Solomon din Scheii-Braşovului, Codlea, Râşnov şi Teliu. Pătrunderea romanilor după cucerirea Daciei (105-106) în sud estul Transilvaniei a fost însoţită de construirea unor castre la Braşov,

Chim. IOAN PREJMEREANU, IMECO - S.A., Bucureşti

Olteni , Hoghiz, Râşnov, Cicşor. După retragerea romanilor componenta dacică este reîmprospătată prin pătrunderea dacilor liberi din Moldova, respectiv a carpilor [4].

Populaţia autohtonă românească rezultată din evoluţia celei daco-romane, împreună cu ungurii care cuceresc Transilvania la sfârşitul secolului al XII-lea şi cu saşii aşezaţi pe la 1150 de-a lungul Oltului, vor reprezenta de aici încolo locuitorii acestor ţinuturi.

În 1211 Ţara Bârsei este donată Ordinului Cavalerilor Teutoni care încearcă să-şi creeze o bază politică şi un nou câmp de activitate în aceste ţinuturi după pierderea Palestinei. Reconstruirea de către Cavalerii Teutoni a unor cetăţi la Teliu(1212), Braşov, Codlea, Râşnov, Prejmer şi cea mai importantă la Feldioara - Castrum Sanctae Mariae - şi încercarea acestora de a se emancipa de sub suzeranitatea ungară prin crearea unui stat independent a condus la alungarea acestora de către regalitatea ungară în 1225 [5]. În această perioadă sunt consemnate primele lucrări de îmbunătăţiri funciare prin desecarea satelor Sânpetru , Prejmer şi Hărman.

În secolul al XIII -lea s-au construit cetăţi, care înconjoară Transilvania de-a lungul Carpaţilor de răsărit şi meridionali, din această perioadă datând cetăţile de pe Târnpa din Braşov şi Codlea.

În 1234 în "Catalogus Ninivensis" Braşovul este atestat documentar pentru prima dată sub numele de Corona, apărând apoi sub denumirea de Barasu (1252), Brasu(1271), Braso(1288) şi Braşov (1294). Sunt atestate documentar în 1223 localităţile Cristian, în 1235 Crizbav, 1240 Feldioara, Hărman, Prejmer şi Sânpetru , 1265 Codlea, 1288 Budila şi Tohanul, 1335 Hălchiu, 1377 Branul etc. [6,7].

Datorită primejdiei otomane în primăvara anului 1395 se încheie la Braşov un tratat de alianţă între voievodul Ţării Româneşti Mircea cel Bătrân (1386-1418) şi regele Ungariei Sigismud de Luxemburg (1380-1437), precizându-se obligaţiile celor două ţări în faţa pericolului turcesc. Tratatele de alianţă dintre braşoveni şi Ţara Românească sunt continuate şi de domnitorii Vlad Ţepeş (1436-1442, 1443-1446), Vlăduţ (1510-1512), Neagoe Basarab (1512-1521), Radu Şerban (1602-1610), iar cu Moldova cu Alexandru cel Bun (1400-1432) şi Ştefan cel Mare (1457-1504).

După înfrângerea suferită sub zidurile Vienei în 1683 puterea armatelor turceşti scade, Imperiul Otoman pierzând Ungaria şi dominaţia asupra Transilvaniei, Braşovul fiind cucerit de habsburgi în 1688.

În 1750 Vlădenii, Zărneştii şi Tohanul se răscoală declarându-se sate independente, dar stăpânirea imperială a Vienei continuă practic până la începutul secolului al XX-lea , când se realizează la 1 decembrie 1918 reîntregirea României.

În 1480 populaţia Braşovului număra circa 11 170 de locuitori, număr care rămâne aproximativ stabil până în 1752, când sunt menţionaţi 12 820 de locuitori, dar creşte în 1847 la 30 000 [8].

Producţia textilă şi comerţul

Apariţia în această zonă geografică în perioada Hallstatt - prima vârstă a fierului - a culturii inului (circa 1000 î.e.n.), a cânepei (începutul sec.al VI -lea î.e.n.) şi a prelucrării lânii coincide probabil cu începutul producţiei textile [9]. La Hărman au fost descoperite fusaiole şi greutăţi pentru războiul de ţesut din secolele III-II î.e.n. [4].

Îmbrăcămintea rafinată, cu care femeile dace apar reprezentate pe monumentele romane, ca şi descoperirea unor unelte tipice ca igliţe, andrele, prâsnele de fus, greutăţi pentru războiul de ţesut , arată că tehnica ţesutului ajunsese la o dezvoltare deosebită în perioada secolelor I î.e.n. - I e.n. Cucerirea romană a dus într-o primă etapă la distrugerea meşteşugurilor organizate, dar romanii au adus cu ei cunoştinţele lor tehnice, care au fuzionat cu practica păstrată de localnici. Printre elementele tehnice dacice, care au fost în mare măsură perpetuate de populaţia daco-romană, este şi tehnica ţesutului şi a confecţionării îmbrăcămintii, îndeosebi a femeilor [10].

Cele mai vechi documente despre meşteşugari textili la Braşov datează din secolul al XIV-lea. Pe la 1343 se întâlneşte un ţesător pe nume Petru, iar pe la 1388 un tunzător de postav pe nume Matei [11]. Dezvoltarea producţiei textile se datorează îndeosebi negoţului cu Ţara Românească şi Moldova, unde se trimit încă din secolul al XIV-lea ţesături, postavuri şi pânzeturi braşovene. În 1760 breasla ţesătorilor din Braşov număra 130 de ateliere. În 1833 Prejmerul număra 300-400 de torcători de bumbac , Hărmanul 600, Cristianul 280 [12]. La Tohanul Vechi se fondează în 1832 o întreprindere de postav. În 1842 intră în funcţiune la Zărneşti manufactura de filat bumbac, care avea 7 maşini şi 40 de lucrători [9], iar în 1900 existau deja 49 de fabrici în zonă [13], dintre care unele mari, ca fabrica de stofe de lână a lui M.Scherg din Braşov (înfiinţată în 1823) şi a lui Tellmann [7].

Puternica dezvoltare a Ţării Bârsei se datorează şi dezvoltării comerţului, zona Braşovului fiind un loc ideal pentru o legătură permanentă între cele două versante ale Carpaţilor cu trecătorile ce curmă crestele munţilor. Prin trecătoarea Oituz se mergea spre Moldova, spre "drumul moldovenesc", care pornind de la Suceava, se lăsa în jos pe Siret ducând fie spre porturile dunărene , fie prin Râmnicul Sărat spre Constantinopol. Acest drum era bine cunoscut braşovenilor încă din secolul al XIV-lea [14]. După închiderea drumului de pe valea Niprului în urma năvălirii tătarilor s-a oprit traficul de la nord la sud în estul Europei şi s-a încetinit comerţul . Negustorii, căutând alte drumuri, le-au găsit în zona Moldovei. Astfel oraşele Novgorod, Pskov, Danzig ca şi alte oraşe ale Poloniei au fost puse în legătură cu porturile Mării Negre şi Dunării prin drumuri, ce legau Polonia de sudul Europei şi prin oraşele Transilvaniei prin Suceava - Rodna - Bacău - Oituz - Braşov [15]. Pentru accesul în Ţara Românească Braşovul era şi mai înlesnit prin cele patru trecători ale Buzăului, Tătarului, Timişului şi a Branului.

Ţara Bârsei şi-a început schimbul de mărfuri cu Moldova odată cu întemeierea acesteia [16] însă şi mai intens cu Ţara Românească pentru care încă de la 28 iunie 1358 regele Ungariei Ludovic I de Anjou (1342-1382) dă braşovenilor voie să treacă cu negoţul lor în ţinuturile dintre râurile Buzău şi Prahova [17].

Negoţul exterior şi interior al Braşovului ia o amploare mare. În 1364 braşovenii primesc privilegiul de etapă şi depozit pentru postavul adus de negustorii poloni şi germani , iar din 1395 privilegiul de etapă şi depozit pentru orice fel de mărfuri transportate spre Ţara Românească [18]. Dobândesc privilegii comerciale la începutul secolului al XV-lea în 1408 şi 1412 în toate oraşele şi satele Transilvaniei, chiar şi la Sibiu [19].

Pentru asigurarea şi bunul mers al negoţului , voievozii români începând cu Vlaicu Vodă (1364-1377) din Ţara Românească la 20 ianuarie 1368 [20] şi Alexandru cel Bun (1400-1432) al Moldovei la 8 octombrie 1408 [21] şi continuând cu urmaşii lor acordau privilegii negustorilor brşoveni. S-au primit privilegii şi drept de negoţ şi în ţaratul bulgar de la Vidin în 1368 , la Zara, la Buda şi întreaga Ungarie în 1374, la Viena în 1395 [19].

La 6 august 1413 Mircea cel Bătrân a dat braşovenilor un privilegiu comercial în care arată că dă pârgarilor din Braşov "fiindcă s-au rugat de domnia mea să le înnoiesc şi să le întăresc aşezămintele ce le-au avut de la strămoşii domniei mele pentru vamă, prin târgurile din ţara domniei mele şi pe drumul Braşovului până la Brăila" [22]. Se importau mărfuri atestate în scris pentru prima dată în privilegiul de comerţ eliberat de Mircea cel Bătrîn ca : şofran, ţesături , bumbac, coloranţi,... Din hrisovul lui Mircea cel Bătrân rezultă că "se va da vamă 12 ducaţi de la şofran, de la bumbac, de la lâna de cămilă,..."[23]. Pe lângă acestea se cunoaşte că din Ţara Românească treceau spre Braşov în acea vreme lână, mătase brută, piele roşie, piatră acră, boia roşie pentru vopsit, materii prime de fundamentală importanţă pentru producţia textilă a Braşovului [17].

Situată pe artera uneia din marile căi comerciale europene, respectiv Flandra - Frankfurt - Praga - Viena - Buda - Transilvania - Ţara Românească - Constantinopol, Braşovul tranzitează printre altele o serie de mărfuri ca : ţesături de lână, bumbac şi mătase. Documentele şi tarifele vamale de după secolul al XIII-lea atestă că se aduceau diferite sorturi de postav din Anglia (subţire englezesc) din Austria (vânăt de Beci, din Belgia (de Bruges, de Ypres, de Louvain, roşiatic şi brun de Mecheln), din Cehoslovacia (de Bratislava, de Cehia, de Iglau, de Reichenberg, Meseric, Neubans, Trebic), din Franţa, din Germania (de Aachen, Köln, nemţesc de Nürnberg, Speyer, Werden, Zwickau), din Italia (de Vicina, Bergamo, Padova, Veneţia, Verona), din Olanda(subţire de Olanda din Maastricht), din Polonia (de Gdansk, Lwov, Wroclaw), din Rusia, din Suedia (de Lund) din Turcia [24]. Se importau de asemenea şaluri fine de lână cu mătase sau numai de mătase , colorate în albastru închis, albastru-gri, albastru-safir, violet-zmeuriu, roşu, verde, fistic, galben lămâie, cafeniu şi gri din Bulgaria, Istanbul, Ankara, India, Caşmir, Arabia , Egipt, Africa, Franţa şi altele mai târziu chiar din America.

În anii 1480-1481 negustorii Dobre, Nicoară, Farcaş, Ianuş, Mihail, Ştefan şi Stănilă din Moldova vând la Braşov printre altele stofă de mătase , alaun , piei [15].

După cucerirea Braşovului de către austrieci rigiditatea fiscului de la Viena şi noile măsuri protecţioniste introduse, începând cu secolul al XVIII-lea, pentru mărfurile austriece limitează libertatea tradiţională a legăturilor economice ale Braşovului cu Ţara Românească şi Moldova fără a reuşi însă să le întrerupă. Şi acum apar frecvent la Braşov negustori români sau levantini. Negustorii români din Braşov ajung vestiţi în acest secol formând adevărate dinastii , cum a fost familia Dan, care a dat trei generaţii de negustori, fraţii Văsîi Ion, Grid, Teodor, Ciurcu. La sfârşitul secolului al XVIII-lea activa Mihail Tumbrea care avea comisionari şi corespondenţi la Veneţia, Triest, Viena, Constantinopol, Bucureşti, Iaşi. Casa comercială a

acestuia negocia printre altele bumbac, lână, piele, mătase, arnici. Firmele Ioan Moldovan şi Gheorghe Stoica în 1768 erau specializate în bumbac, lână, scumpie,...[25].

În secolul al XVIII-lea Braşovul devine unul dintre cele mai importante oraşe ale Transilvaniei unde negustorii grupaţi în "Compania Comercială Grecească", "Societatea Braşoveană a negustorilor saşi", în "Gremliul Român de comerţ levantin" şi prin cele aproape 150 de case comerciale rommâneşti făceau aşa numitul comerţ mare al Transilvaniei. Negustorii din Scheii-Braşovului n-au alcătuit o asociaţie legală, dar ei figurau laolaltă ca "toţi negustori braşoveni". În 1768 erau 11 negustori saşi, 31 în "Compania Comercială Grecească" şi 80 în Scheii -Braşovului. Negustorii scheieni aduceau mărfuri din străinătate ca : indigo, culori veritabile, piatră acră, potaş (cenuşă) de diferite calităţi, şofran, garanţă din Turcia, bumbac, cânepă, mătase, scumpie etc.

La începutul secolului al XIX-lea negustorii români din Braşov controlau efectiv întregul comerţ acumulând un mare capital, care va fi plasat ulterior în industrie.

Vopsirea veche în Ţara Bârsei

Arta vopsirii fibrelor şi ţesăturilor era cunoscută şi practicată de românii din zona Braşovului de secole, fiind iniţial o ocupaţie exclusivă a femeilor. Vopsitoria populară a beneficiat de multe posibilităţi, pe care le-a oferit natura. Lipsiţi de cunoştinţe chimice ca şi alte popoare, locuitorii zonei Braşovului au utilizat din cele mai vechi timpuri coloranţi naturali. Fiecare plantă, fiecare insectă era cunoscută cu proprietăţile ei, cu momentul cel mai bun de a o culege, cu reţetele de a o prelucra pentru a obţine culorile şi intensităţile dorite [26].

Iniţial se vopseau fibre de tip celulozic din in şi cânepă, mai târziu apărând bumbacul. Din cadrul fibrelor proteice se vopseau lâna, pielea, blănurile, părul de cal şi de capră şi mai târziu mătasea [27]. Se vopseau atât fibrele ca atare, cât şi ţesăturile de tipul pânzeturilor de in, cânepă, bumbac, arnici, postavuri, borangic, lânică etc.

Din cromatica veche culorile erau mai puţine, respectiv albul şi cele obţinute prin vopsire în negru, galben şi roşu cu nuanţele de negru-cafeniu şi roşu - întunecat. Mai târziu au apărut albastrul, liliachiul şi verdele. Se obţineau foarte multe nuanţe prin utilizarea unor concentraţii diferite de coloranţi naturali sau amestecuri ale acestora, folosirea unor mordanţi, varierea *p*H-ului băii de vopsire şi a timpului de fierbere. Cu timpul aceste tehnici se perfecţionează, astfel încât în 1781 într-o lucrare apărută la Neuchatel în Elveţia se afirmă că în zonă se lucra cu peste 230 de coloranţi de origine naturală [28], iar peste un secol se inventariază de către folcloristul S.F. Marian 233 de nuanţe colorate, având denumiri diferite [29].

Românii din zona Braşovului au învăţat meşteşugul de a face felurite lucruri din lână, ca faimoasele pături braşovene, vopsite cu felurite culori vegetale preparate de ei, care se trimiteau în Ţara Românească, Moldova, dar şi în Turcia, Egipt şi în ţările Imperiului Austro-Ungar, cât şi alte stofe colorate în negru dintr-o lână subţire [17].

Negrul pe lână se realiza prin fierberea fibrelor cu o soluţie concentrată din coajă de arin(Alnus glutinosa) şi gogoşi de ristic formate pe frunzele de stejar, iar pentru fibrele celulozice din in şi cânepă se practica topitul acestora în iarba umedă de rouă [27]. Un negru frumos se obţine prin fierberea cojilor de nucă cu calaican (sulfat feros) şi leşie obţinută din cenuşă. Mai târziu, negrul se forma prin tratarea fibrelor cu fiertură de arin şi calaican căreia i se adăuga piatră acră (alaun) adus din Ţara Românească [17, 30] şi leşie.

Negrul-cafeniu se obţinea prin fierberea fibrelor sau ţesăturilor cu un amestec de frunze de nuc (Juglans regia) şi ştevie(Austrantia major) cu adaos de piatră acră, culoarea obţinută având rezistenţe mari la lumină şi spălare.

Culoarea galbenă cu nuanţă deschisă se realiza cu frunze şi flori de alior (Euphorbia cyparissias) sau laptele cucului (Euphorbia helioscopia) şi tratare cu piatră acră. Prelungirea timpului de fierbere conducea la o culoare galben-verzuie. Culoarea galbenă se obţinea cu frunze de gutui (Cydonia vulgaris), iar pentru vopsirea bumbacului rezeda (Rezeda luteola) şi mai târziu şofranul (Crocus sativus), care a fost atestat ca import încă din 1413 [22] şi cultivat în spaţiul românesc special pentru acest scop începând cu secolul al XVIII-lea. Galbenul - portocaliu se obţinea cu ajutorul foilor de ceapă (Allium cepa).

Culoarea roşie se realiza cu sovîrv(Origanum vulgare) iar rădăcina de roibă (Rubia peregrinum şi Rubia tinctorum) dădea prin tratare cu borş şi piatră acră un frumos roşu-aprins stacojiu. Mai târziu se introduce vopsirea cu scumpie (Rhus cotinus) acest colorant fiind adus din Turcia [17].

Pentru culoarea albastră se utilizau frunzele de drobuşor (Isatiia tinctoria), care fierte cu borş şi apoi cu leşie, conduceau la o nuanţă curată, culoarea având stabilitate bună la lumină şi spălare. Utilizând pentru vopsirea lânii coajă de arin, dar în cantitate mai mică decât pentru negru, se prepara un albastru-închis foarte apreciat. Indigoul este cunoscut şi utilizat în zonă mai târziu ,după dezvoltarea comerţului braşovean.

Culoarea verde se obţinea prin amestecul extractelor de plante producătoare de galben şi albastru dar şi direct. Astfel, din cojile de nucă fierte cu zer se obţinea un verde-oliv, iar fruzele de nuc fierte cu piatră acră conduceau direct la o nuanţă verzuie.

Vechimea utilizării coloranţilor naturali este demonstrată şi de numele sub care se cunosc şi se utilizează aceştia în zonă. Astfel roiba care se foloseşte pentru vopsirea în roşu are denumirea conform denumirii romane de "rubia" şi nu derivată din "lizari" sau "alizari" sub care se cunoaşte şi se aduce mai târziu din ţările levantine şi de la care derivă denumirea modernă de alizarină. De asemenea rezeda pentru culoarea galbenă se cunoaşte şi se utilizează din aceeaşi perioadă romană respectiv începutul mileniului trecut. Spre deosebire de aceştia , alţi coloranţi naturali ca scumpia a cărei denumire se preia din polonezul "skapia", iar şofranul, din polonezul "szafran" sau rusescul "safran", se cunosc şi se utilizează intens într-o perioadă mai târzie când se dezvoltă legăturile comerciale cu ţările respective.

Perioada breslelor

Puternica activitate comercială a braşovenilor de după secolul al XIV - lea a facilitat cunoaşterea unei mari varietăţi de produse textile care au generat dezvoltarea fabricaţiei autohtone, îndeosebi a postavurilor braşovene. Cei şase administratori ai negoţului cu postav din Braşov menţionează în registrele lor tranzacţiile cu postav de Braşov colorat în albastru-deschis, roşu, verde şi maro trimis la vânzare la Sighişoara, Mediaş, Aiud, Bistriţa, Târgu-Mureş şi în alte părţi [31].

Spre deosebire de alte zone, în Ţara Bârsei intensul comerţ braşovean a determinat de timpuriu şi înlocuirea procedeelor empirice vechi de vopsire cu cele dezvoltate pe baze manufacturiere şi apoi industriale. Procesul de pătrundere a unor procedee noi este vechi, în registrele de socoteli ale breslei postăvarilor braşoveni din secolul al XVI-lea apărând deja nume de vopsitori italieni [32]. De asemenea, comunitatea germano-săsească, organizată după principiile medievale apusene dezvoltă producţia şi comerţul propriu apărând astfel o puternică concurenţă internă, respectiv cu românii existenţi, ceea ce a condus la dezvoltarea tehnicilor de vopsit în zonă.

Vopsitorii saşi şi germani din Braşov cer magistratului oraşului în 1751 să intervină la guvern pentru constituirea lor într-o breaslă [33]. După ce la 22 februarie 1753 Johann Carl Blumm, Christian Dresnant, Frantz Joseph Jäger şi Johann Catringer, vopsitori din Braşov, înaintează schiţa de statut magistratului [34] acesta confirmă la 20 decembrie 1753 statutul breslei vopsitorilor, care cuprindea 29 de articole, breasla fiind astfel legal constituită [35]. Breasla vopsitorilor cuprindea doar germani şi saşi, fiind excluşi ungurii şi românii, membrii breslei obligându-se însă prin statut să nu îngrădească dreptul de a vopsi al acestora şi nici al postăvarilor, al perpetarilor , al pânzarilor , al vopsitorilor în negru şi nici pe acela al românilor din Scheii-Braşovului.

Breasla vopsitorilor se bucura de ocrotirea organelor administrative ale epocii. Cu toate acestea, breasla vopsitorilor nu a constituit un pericol pentru ceilalţi vopsitori din Braşov şi Ţara Bârsei rămânând slabă profesional şi numeric. Astfel, la constituire număra 6 membrii, iar în 1777, după 24 de ani, ajunge doar la 11 membrii scăzând apoi în 1798 la 10 [36]. În 1774 solicită exclusivitatea vopsitului doar pentru membrii breslei, contrar prevederilor propriului statut, dar nu o pot obţine, cererea lor lovindu-se de o puternică împotrivire a celorlalţi vopsitori din zonă [37]. Breasla vopsitorilor arată comisiei oraşului că cei mai mulţi membrii sunt săraci şi încărcaţi de datorii fiind nevoiţi să vopsească contra salariu la negustorii români [38]. Încercările de a obţine monopolul vopsitului continuă pe cale administrativă nefiind susţinute prin calitatea superioară a produselor. Astfel, în 1765 vopsitorii în negru cer magistratului să-i interzică lui Thomas Thois din Ghimbav să mai folosească vopsitul cu frunze şi coajă de scumpie şi calaican, artă "furată de la o nebreslaşă" şi pe care ei au interes să-l păstreze secret faţă de locuitorii satelor şi faţă de alte naţiuni [39]. Se împotrivesc de asemenea instalării vopsitoriilor de către persoane din afara breslei [40,41]. Solicită pentru membrii breslei reducerea vămii pentru materialele importate de la 30% la 4% , aprobarea unor importuri de bumbac, indigo, rubia, gogoşi de ristic şi alaun [43,44], interzicerea exportului de fire şi ţesături nevopsite [45]. Ca răspuns la astfel de cereri în circulara din 15 aprilie 1771 guvernul austriac

interzice importul firelor de bumbac vopsite în roşu deoarece acestea se pot lucra la fel de bine şi în ţară, mai ales la Braşov. Negustorii sunt invitaţi să se abţină în viitor de laimportul acestor fire întrucât "importul acestora pricinuieşte ieşirea din provincie a nu mai puţine sume de bani, pe fiecare an, care ar putea rămâne în ţară spre avantajul stării financiare" [46]. La altă circulară din 26 iunie 1771 se alătură o probă de pânză de bumbac în două iţe dintr-un fir destul de gros vopsit în cărămiziu-roşcat, cunoscut sub numele de "postav turcesc", atrăgându-se atenţia că este confecţionat la Braşov şi că se poate obţine la un preţ mai convenabil [17].

Cu toate aceste încercări nu rezistă concurenţei autohtone care dispunea atât de experienţă de secole în arta vopsitului , dar şi în negoţul cu materialele necesare proceselor de vopsire. Astfel, în 1768 îl reclamă pe Dumitru Vlad care aducea carbonat de calciu din Ţara Românească pentru a putea vopsi în roşu : " o parte din carbonat a sosit la trecătoarea Timişului. Numai Vlad vrea să-şi însuşească această substanţă precum şi ce care va sosi". Se solicită intervenţia magistratului "pentru a putea pune mâna pe acel material fără de care nu se poate vopsi în roşu şi nu se poate realiza intenţia majestăţii sale de a promova îndeosebi acele manufacturi ale căror produse se importau mai înainte din ţări străine" [47].

La constituire breasla vopsitorilor se limita la vopsitul în albastru cu indigo din import a firelor de bumbac. Se vopseau anual 15 000 funţi (circa 7,5 tone) de fire în albastru-închis, care se vindeau în Transilvania, Ungaria şi Banat [38]. În aceeaşi perioadă necesarul de materiale din import se solicita la nivelul de 200 de saci de bumbac, 20 chintale de indigo, 12 chintale de rubia [44] realizat în deosebi prin intermediul negustorilor greci [48].

În vederea lărgirii activităţii se încearcă în 1768 introducerea vopsitului în roşu, care era practicată îndeosebi în provinciile turceşti. În acest scop se angajează un maestru din Turcia dar acesta fuge cu banii breslei lăsând-o în datorii [49,50]. Vopsitul în roşu este până la urmă însuşit din punct de vedere tehnic din moment ce graful Johann Lazar din Sibiu comunică în 1771 magistratului Braşovului că proba de fire de bumbac vopsite în roşu trimisă de vopsitorii din Braşov a fost găsită mai bună decât produsele similare turceşti [51]. Cu toate acestea, vopsirea în roşu nu se dezvoltă în zonă, deoarece produsele se importau masiv gata vopsite din Ţara Românească cu preţuri avantajoase sau se vopseau în afara breslei.

Încă din secolul al XVII-lea breasla vopsitorilor de postav angajase un vopsitor străin pe nume Severino, dar se pare că aceste acţiuni nu au fost încununate de succes din moment ce în 1771 guvernul imperial aduce la cunoştinţă magistratului din Braşov dorinţa majestăţii sale ca breslele de postăvari să trimită maeştrii tineri sau fii lor în ţări străine spre a învăţa arta vopsitului deoarece s-a observat că postăvarii din Transilvania nu ştiu să vopsească în culori rezistente [52]. Izolarea etnică în cadrul breslei a condus la împiedicarea evoluţiei acesteia şi a utilizării bogatei experienţe a vopsitorilor români din zonă. În 1769 prin decret imperial se hotăreşte ca meşteşugarii saşi să primească şi copii de unguri şi români ca ucenici, dar acest lucru se loveşte de împotrivirea consilierilor saşi , a comitetului Naţiunii Săseşti din Braşov, Simion de Baussnern. De abia în 1802 guvernul face răspunzător magistratul de aplicarea ordinului ca fii românilor să fie primiţi nu numai pentru învăţarea meşteşugului ci şi ca membrii în breaslă. Abia în 1809 se întâlneşte o calfă postăvar cu nume românesc, Ioan Bendilă [53].

La începutul secolului al XIX-lea breasla vopsitorilor din Braşov aplică însă încă vechile metode de stopare administrativă a tehnicienilor din afara breslei pentru a avea monopolul vopsitului. Astfel, directorul poliţiei Braşovului raportează în 1820 superiorilor săi că imprimatorul de bumbac Johann Anton Palme, fost maestru la Viena, a venit la Braşov dar breasla vopsitorilor i-a confiscat foile de imprimat [54].

Cu toate că nu a avut o contribuţie deosebită în coloristica zonei în perioada secolelor XVIII-XIX breasla vopsitorilor din Braşov a încercat introducerea unor tehnici noi şi asimilarea unor materiale autohtone. Membrii breslei solicită guvernului imperial cultivarea la Rupea a roibei "care creşte în zonă în cantităţi mici şi e aproape mai bună ca cea turcească" [42,55], cultivă drobuşor pe pârâul Ghimbav [56], stabileşte ce fel de apă din zonă este bună pentru a fi utilizată în băile de vopsire [42].

În afara breslei vopsitorilor se mai practică vopsitul şi în cadrul altor bresle a postăvarilor, a pânzarilor, a perpetarilor, a vopsitorilor în negru.

Breasla perpetarilor din Braşov, constituită în 1746 prin confirmarea statutului de către Universitatea Naţiunii Săseşti [49] vopseşte ţesături din lână în verde, albastru, maron şi negru dar nu cunoaşte secretul vopsitului în culori vii, fiind o diferenţă calitativă mare între produsele lor şi cele importate [57].

Concuraţi de breasla vopsitorilor, perpetarii rezistă totuşi deoarece vopsitorii prin Christian Dresnant nu reuşesc să obţină vopsiri mai bune, rezistenţele la lumină fiind mai slabe, ţesăturile decolorându-se la

soare [58], iar culorile ieşind la ploaie [59]. Mai deschişi la nou perpetarii apelează la tehnica vopsirii în chiup practicată în Germania, Anglia şi Franţa, obţinând rezultate bune încă din 1745 dar Michael Schmidt, specialistul german pe care îl aveau, nu le divulgă secretul şi tehnologia se pierde. În 1775 perpetarii trec iarăşi de la vopsitul în cadă cu indigo, întrebuinţat în Transilvania, la metoda vopsitului în chiup amestecând totodată drobuşor în indigo [49,60]. Chiupul era un vas de forma unui butoi, care se îngropa în pământ pe jumătate, astfel ca focul să-l atingă numai lateral, în acest fel vopsirea putându-se realiza la o temperatură moderată [57]. După vechiul procedeu se introducea lâna în soluţia de colorant pe când după acest sistem se vopseau direct ţesăturile. Vopsitul în chiup era mai rapid şi dădea ţesăturilor un aspect mai frumos. Acest procedeu a fost readus în breasla perpetarilor de calfa Gottfried Born din Alsacia [59], care îşi oferise iniţial serviciile breslei vopsitorilor, dar fusese refuzat. Vopsirile obţinute conform procedeului lui Born erau rezistente, culorile se păstrau şi după fierberea ţesăturilor cu leşie.

O situaţie aparte o aveau în această perioadă vopsitorii români din Scheii-Braşovului, care îşi desfăşurau meşteşugul în paralel cu cea a breslei vopsitorilor. Având o tranditie îndelungată în tehnica vopsitului, ei sunt însă împiedicaţi pe cale administrativă să-şi dezvolte activitatea. Românii din Scheii-Braşovului, în număr de aproximativ 500 în 1751, îşi vopseau singuri straiele, pe care le ţeseau, precum şi găitanele, nasturii etc. Dintre ei circa 100 se îndeletniceau cu vopsitul [49]. Ameninţaţi în existenţa lor prin apariţia concurenţei, vopsitorii românii din Scheii-Braşovului protestează alături de breslele pânzarilor, ţesătorilor de lână, perpetarilor şi vopsitorilor în negru împotriva constituirii în breaslă a vopsitorilor germani şi saşi dar în condiţiile istorice de atunci fără succes [49,58].Deşi prin diploma împăratului Leopold I (1658-1705) din 1701 obţinuseră o serie de privilegii, românii din Şcheii-Braşovului se plâng mereu la Viena datorită încălcării drepturilor lor. Astfel în 1773, împăratului Iosif al II-lea de Hasburg (1780-1790), pe atunci coregent al împărătesei Maria Tereza, semnalează că magistratul Braşovului le limitează drepturile, la punctul 11 din scrisoare spunându-se "Fost-au dintre noi uni, anume Dumitru Vlad, care în ţinutul Făgăraşului şi la Hăgic a ridicat fabrică de vopsit arnici roşu spre binele ţării dar pentru multele necazuri avute cu meşterii din cetatea Braşovului le-a părăsit [61].

Albitori în Ţara Bârsei

Un domeniu aparte în paleta coloristică a zonei Braşovului o constituie culoarea albă. Veşmintele albe erau foarte preţuite de români încă din tipuri străvechi , asociindu-se nu întâmplător acestei culori noţiunile de curăţenie, puritate şi inocenţă. Hainele albe româneşti erau aşa de încetăţenite în vestimentaţia medievală, încât în 1817 Vodă Caragea, vrând să-l pedepsească pe un supus al său , hotăra astfel : " să-l rumăniţi întâiu îmbrăcându-l în haine albe rumâneşti" [62].

Albirea fibrelor şi ţesăturilor rămâne de-a lungul timpului un meşteşug practicat în Ţara Bârsei doar de românii din zonă. Albirea se realiza îndeosebi prin tratarea fibrelor şi ţesăturilor cu leşie obţinută din cenuşă şi apă, cât şi prin expunerea la soare a ţesăturilor umede, respectiv decolorarea sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete [63]. În 1437 Gheorghe Lazăr, cămăraşul lui Vlad Dracul , într-o scrisoare a sa către braşoveni afirma că o slugă a sa "stă în casa lui Haneş cenuşarul din Braşov", aceasta fiind prima menţiune documentară din întreg ţinutul carpato-danubian referitoare la strângerea cenuşii obţinută prin arderea lemnului, utilizată printre altele la spălarea şi albirea materialelor textile [9]. Mai târziu braşovenii arondează pe trei ani munţii dinspre Moldova revendicaţi nu numai pentru păşunat, dar şi pentru obţinerea şi fierberea leşiei de cenuşă [64].

Albul de culoarea untului, preţuit în Ţara Bârsei ca şi în restul provinciilor româneşti se obţinea prin albirea fibrelor şi ţesăturilor din in şi cânepă accentuată prin expunerea ulterioară a acestora la soare. În Săcele s-a practicat şi albirea firelor de lână cu fum de pucioasă (bioxid de sulf), femeile din zonă cunoscând şi procedeul albirii cu ajutorul laptelui de var [27].Albirea fibrelor de in şi cânepă includea un grup de operaţii, care dura patru zile într-o succesiune de operaţii , care se repetau: de tratare cu leşie de cenuşă cernută, spălări, fierberi, limpeziri etc. Albirea nu se practica în zilele de vineri, restricţia de origine romană aplicându-se şi altor ocupaţii ca făcutul pâinii şi cusutul , ceea ce denotă vechimea acestui meşteşug în zonă.

Sunt semnalaţi albitori de pânză numiţi "ghilitori" [65], în 1770 în Braşov şi Ţara Bârsei studiindu-se deja posibilitatea desprinderii albitorilor de breasla pânzarilor, aceştia din urmă trebuind să-şi dea pânzele la albit contra unei taxe [66].

Perioada modernă

În a doua parte a secolului al XVIII-lea apar în Ţara Bârsei primele întreprinderi în care se vopseşte lâna cu muncitori salariaţi, trecându-se de la producţia de breaslă la cea manufacturieră. Încă din 1766 membrii breslei vopsitorilor din Braşov muncesc contra salariu în mici fabrici ale românilor [38].

O puternică concentrare a primelor fabrici de vopsit a fost la Hăghic. Încă din 1766 este atestată existenţa în această localitate a unei vopsitorii, proprietatea lui Costa, care în acel an dorea să îşi deschidă încă una pentru vopsit în albastru [40]. Această fabrică lucra cu materii prime din import, mai ieftine decât cele locale. În 1772 Constantin Geanli avea de asemenea la Hăghic o vopsitorie pentru vopsit în roşu [67]. În 1796 Constantin Geanli obţine pentru această fabrică şi pentru una nouă înfiinţată la Braşov, o scutire de impozit pe 10 ani [68]. I se permite, de asemenea, să aducă lucrători salariaţi din Ţara Românească. În anul 1809 existenţa celor două fabrici este încă atestată documentar, acestea fiind în funcţiune [69].

Dumitru Vlad avea cu siguranţă înainte de 1773 la Făgăraş şi la Hăgic două fabrici de vopsit din moment ce românii din Şcheii-Braşovului îi scriu în 1773 împăratului Iosif al II-lea de Habsburg : "Fost-au dintre noi unii, anume Dumitru Vlad, care în ţinutul Făgăraşului şi la Hăghic au ridicat fabrică de vopsit arnici în roşu ..." [61].

Fraţii Cepescu au de asemenea la Hăghic o vopsitorie de fire de bumbac, unde au probleme cu oficialităţile administraţiei de stat din Braşov încă din 1826 [70], fabrică care funcţionează încă în 1850 [17].

În 1823 începe producţia la fabrica de stofe din lână din Braşov a lui M. Scherg, apoi a lui Tellmann [7], care erau dotate şi cu ateliere de vopsitorie. De asemenea, în 1832 la fabrica de postav din Tohanul Vechi se vopseau postavurile în fabrică.

Puternica dezvoltare industrială din zona Braşovului determină înfiinţarea în 1869 a "Asociaţiei meseriaşilor români" cu sediul la Braşov.

În 1880 la Râşnov îşi începe producţia o altă fabrică de postav cu vopsitorie proprie, care în 1930 trece în proprietatea lui M. Scherg [13].

În această perioadă , în care coloristica se dezvoltă puternic în Ţara Bârsei, la 7 octombrie 1839, se naşte la Braşov Nicolae Teclu, care, mai târziu, devine un chimist de renume fiind printre altele conferenţiar de chimia culorilor la Academia de Arte Frumoase din Viena, iar din 1888 chimist expert al Imprimeriei Imperiale Austriece. În 1883 publică la Viena memoriul "Noţiuni generale despre industria pigmenţilor de depinsu" [71]. Memoriul cuprinde un rezumat al diverselor studii întreprinse de Nicolae Teclu asupra vopselelor şi culorilor, multe cunoştinţe practice privind prepararea şi utilizarea pigmenţilor şi coloranţilor. În 1908 N. Teclu împreună cu alţi doi mari chimişti români ai vremii P. Poni şi C. Istrati propun pentru un premiu al Academiei Române subiectul "Cromatica şi ceramica la români", înţelegând prin cromatică modul de a vopsi ţesăturile, pieile, lemnele, ouăle de Paşti, cosmeticele şi produsele alimentare, descrierea materiilor prime şi tehnicile întrebuinţate [72].

În aprilie 1936 "Moara sistematică" S.A. din Codlea încheie o tranzacţie cu "Fabrica de produse Chimico-Tehnice" din Braşov transformându-se în "Moara sistematică şi Fabrica Chimică" SAR, care prelucra coloranţi sintetici derivaţi de la anilină. La adunarea generală din 28 aprilie 1937 fabrica primeşte denumirea de "Colorom", denumire păstrată şi azi, obţinând în septembrie al aceluiaşi an prin rezoluţia ministerială autorizaţia de funcţionare, iar în noiembrie pe cea de import. La 31 martie 1938 tribunalul din Braşov înregistrează în analele sale înfiinţarea juridică a fabricii sub numele de "Colorom-Fabrica de produse chimice SAR Codlea" având ca obiect de activitate prelucrarea coloranţilor sintetici în baza importului şi licenţelor străine furnizate de societăţi germane îndeosebi de I.G. Farbenindustrie şi lucrând doar cu 52 de lucrători. În 1939 începe montarea unor instalaţii de fabricare a coloranţilor de sulf şi pe bază de anilină, după care producţia se dezvoltă continuu în anii următori.

În prezent la "Colorom" SA din Codlea se fabrică coloranţi şi pigmenţi organici din aproape toate clasele de coloranţi, destinaţi atât industriei româneşti, cât şi exportului.

Concluzii

În zona Başovului a existat o puternică tradiţie coloristică. Atestată încă din mileniul 6 î.e.n. utilizarea culorilor se dezvoltă puternic odată cu dezvoltarea producţiei textile şi a comerţului din perioada evului mediu.

Practic, un nod comercial în estul Europei, în Braşov, se creează o puternică activitate coloristică în care concurenţa dintre vopsitorii români şi cei ai comunităţii germano-săseşti conduce la lărgirea gamei de culori şi nuanţe, la dezvoltarea tehnologiilor de vopsire şi a calităţii vopsirilor.

În perioada secolelor XIV-XVIII activitatea coloristică din Ţara Bârsei este la nivelul marilor centre din Europa, produsele vopsite exportându-se la concurenţă cu cele produse în Turcia, Austria, Polonia, Cehia, Germania şi alte ţări europene.

Meşteri anonimi şi savanţi de renume internaţional, vopsitorii ţărăneşti, ateliere mici din perioada breslelor şi vopsitoriile moderne ale marilor fabrici textile, coloranţi naturali autohtoni şi din import, sinteze de coloranţi şi pigmmenţi organici, import de materii prime şi export de produse viopsite , toate aceste elemente denotă că zona Braşovului prezintă caracteristicile unui centru tradiţional şi autentic al coloristicii moderne.

Bibliografie

1. LĂZĂRESCU, E.C., Cavalerii teutoni în Ţara Bârsei, Tipografia Unirea, Braşov, 1938
2. PROX, A., Die Schneckenbergkultur, Braşov, 1941
3. TEUTSCH, J., Aus der Urzeit des Burzenlandes, Braşov, 1925
4. MARCU, M., Istoria Veche în Ţara Bârsei, Ed. Academiei RSR, Bucureşti, I, 1972, p.31
5. HOREDT, K., Contribuţii la istoria Transilvaniei în secolele IV-XIII, Ed.Academiei RPR, Bucureşti, 1958
6. DUNĂRE, N., Apariţia şi răspândirea aşezărilor în spaţiul bârsan în Ţara Bârsei, II, ED. Academiei RSR, Bucureşti, 1972, p.12
7. PODEA, I., Monografia judeţului Braşov, Astra, Braşov, I , 1938
8. BINDER, P., Oraşul Braşov. Studiu de geografie istorică, Braşov, 1970
9. BĂLAN, S. şi MIHĂILESCU, N.S., Istoria ştiinţei şi tehnicii în România, Ed.Academiei RSR, Bucureşti, 1985
10. ŞTEFAN, I, M. şi NICOLAU, E., Scurtă istorie a creaţiei ştiinţifice şi tehnice româneşti, Ed. Albatros, Bucureşti, 1981
11. PASCU, S., Meşteşugurile din Transilvania în secolul al XVI-lea, Ed.Academiei RPR, Bucureşti, 1954, p.64
12. IRIMIE, C., Meşteşuguri şi instalaţii tehnice pentru prelucrarea fibrelor textile şi a pieilor de animale în Ţara Bârsei, Ed. Academiei RSR, I, Bucureşti, 1972, p.342
13. DUNĂRE, N., Dezvoltarea industrială a Ţării Bârsei în Ţara Bărsei, Ed. Academiei RSR, I, Bucureşti, 1972, p.391
14. PAVELESCU, E., Economia breslelor în Moldova, Bucureşti, 1939, p.27
15. GONŢA, A.I. , Legături economice dintre Moldova şi Transilvania în secolele XIII-XVII, Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1989
16. NISTOR, I., Die answärtigenHandels beziehungen der Moldav um XIV, XV und XVI Jarhundet, Gotha, 1971, p.138
17. PAVELESCU, E., Meşteşugurile şi negoţul la românii din sudul Transilvaniei (sec. XVII-XIX), Ed.Academiei RSR, Bucureşti, 1970
18. ZIMMERMANN, F., WERNER, F.K. şi MÜLLER, G., Urkundenbuch zur Geschichte der Deutschen in Siebenbürgen, Sibiu, 1892-1937, II, p.212 şi III, p. 117
19. MANOLESCU, R., Comerţul Ţării Româneşti şi Moldovei cu Braşovul (sec.XIV-XVI), Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1965
20. HURMUZAKI, E., Documente privitoare la istoria românilor, XV, partea II, Bucureşti, 1911, p.1
21. COSTĂCHESCU, M., Documentele moldoveneşti înainte de Ştefan cel Mare , Ed. Viaţa Românească, Iaşi, 1931
22. VASILESCU, A.A., Privilegiul comercial latinesc al lui Mircea cel Bătrân din 25 august 1413 acordat braşovenilor, este fals, Imprimeria Naţională, Bucureşti, 1943
23. BOGDAN, I., Relaţiile Ţării Româneşti cu Braşovul şi Ungaria în sec.XV-XVI, I.V.Socecu, Bucureşti, 1902
24. GIURESCU, D.C., Istoria ilustrată a românilor, Ed.Sport Turism Bucureşti, 1981, p. 207
25. BĂIULESCU, B., Monografia comunei bisericeşti greco-ortodoxe române a Sf.Adormiri din Cetatea Braşovului , Braşov, 1898, p.15, oct.17.5 şi 13
26. STAHL, H.H. şi STAHL, P.H., Civilizaţia vechilor sate româneşti, Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1968, p.65
27. DUNĂRE, M., Prelucrarea materiei prime în Ţara Bârsei , II, Ed.Academiei RSR, Bucureşti, 1972, p.291
28. CARRA, J.L., Histoire de la Moldavie et de la Valachie, Neuchatel, 1781, p.165
29. MARIAN, S.F., Chromatica poporului român, Bucureşti, 1884
30. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 451/1788
31. xxx Arh. St. Bv. Socotelile Braşovului 1576-1582, III/B/17
32. GOLDENBERG, S. şi BELU, S., Postăvăritul din Braşov în secolul al XVI-lea , Revista Arhivelor, Bucureşti, X(2), 1967
33. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle Braşov, I/68 an 3, 19.04.1751
34. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle Braşov, I/68 an 2, 22.02.1753
35. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 271/1769 an 1, 20.12.1753
36. PUŞCARIU, S., Braşovul de altădată, Ed. Dacia, Cluj-Napoca , 1977

37. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 5/1774 an 4 , 10.03.1774
38. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle Braşov, I/69, 1766
39. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle Braşov, II/156, 15.03.1765
40. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 852/1776, 21.11.1776
41. xxx Arh. St. Bv., Dosar XI, Fond Dir. 637, fol. 238
42. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 237b/1771 an 1, 29.04.1771
43. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Sibiu, 453/1774, 4.05.1774
44. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 925/1776, an 3, 22.02.1777
45. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 214/1766, 12.09.1766
46. xxx Academia Română, Arh. Comp. Greceşti, Sibiu, Pachet VII, mapa 177
47. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle Braşov, I/70, 1768
48. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 77/1773 an 2, 1773
49. xxx, Industria textilă din Braşov şi din Ţara Bârsei, Catalog de documente, 1413-1820, I, Bucureşti, 1960
50. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 934/1774 an 1, 3.12.1774
51. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Sibiu, 237a/1771, 15.04.1771
52. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Sibiu, 554/1771, 10.09.1771
53. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle - Procese, II/L an 3, 12.10.1809
54. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 4388/1820, 23.12.1820
55. xxx Arh. St. Bv., Prot. Mag. Braşov, 1772-1774, p.432, 20.06.1774
56. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 3075/1812, 3.12.1812
57. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 172/1775, 2.03.1775
58. xxx Arh. St. Bv., Acte Bresle Braşov, I/68 an 5, 1751
59. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 172/1775 an 1, 2.03.1775
60.xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, A871/1777 an 2, 27.10.1777
61. STINGHE, S., Documente privitoare la trecutul românilor din Schei, V, Tipografia Ciurcu, Braşov, 1901
62.IORGA, N., Istoria industriilor la români, Bucureşti, 1927
63. PREJMEREANU, I., Istoria compuşilor şi metodelor de albire, în curs de apariţie
64. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 2236, 30.05.1841
65. xxx Arh. St. Bv., Fond II a, Ms. 1303-1304, 1811
66. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 93/1770 an 1, 9103-1770
67. xxx Arh. St. Bv., Acte Mag. Braşov, 281/1772 an 2, 11.04. 1772
68. xxx Arh. St. Bv., Fond II a, Ms. 671/1796
69. xxx Arh. St. Bv., Ms. 121/1809 I, 509/1809 II şi 748/1809,
70. xxx Arh. Gremiu Bv., Ms. 143, 21.09.1826
71.TECLU, N., Analele Academiei Române, seria II, tom V, 1882-1883, sect. a II-a, p.15
72. MACAROVICI, C.C. şi SCHIMDT, G., Nicolae Teclu, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1972

Biotehnologie

Fosile biochimice (V)

Formarea în biosisteme a compuşilor micşti (din punct de vedere al structurii lor chimice) traduce în plan informaţional un fenomen cu semnificaţii evolutive pozitive : creşterea potenţialului informaţional al respectivelor biosisteme. Un proces prin care se diversifică structura componentelor chimice ale biosistemului (indiferent de rolul pe care aceste componente îl îndeplinesc) necesită din partea biosistemului existenţa unui potenţial interpretativ şi selectiv în raport cu setul de proprietăţi chimice ale noilor structuri. Ceva mai mult, crescând numărul de interacţiuni (să le considerăm doar pe cele chimice) sistemul este la rândul său obligat la un număr mai mare de conexiuni pentru a putea impune acelei structuri manifestarea strict numai a acelor proprietăţi chimice prin care să fie posibilă funcţionarea biosistemului. Evident, în situaţiile în care este vorba de o structură nouă sistemul aflat în faţa unui element pe care un timp îl resimte ca non-self, va fi solicitat în mod suplimentar în mobilizarea potenţialului său predictiv, deoarece va exista necesitatea unui răspuns anticipativ la eventualele tentative de manifestare a unor reacţii care nu se înscriu în mod exact în linia de conduită metabolică a biosistemului. Astfel spus, biosistemul îşi supraveghează noul component cu multă grijă şi această presiune a controlului va scade numai odată cu scăderea riscului ca reacţiile colaterale să se mai manifeste. Acest lucru va fi posibil odată cu perfecţionarea mijloacelor de control ale biosistemului, sau în alţi termeni, este vorba de trecerea de la surprinderea la rutina sistemului. Din acest motiv (al manifestării acestor fenomene) este (pentru început) deosebit de util să fie surprinse momentele când o anumită structură chimică îşi amplifică gradul de complexitate structurală prin adaosul unor elemente din alte clase.

Aceste situaţii sunt suficient de numeroase în biosisteme, însă varietatea lor pare să fie cu adevărat impresionantă în regnul vegetal în care de altfel mai există şi o împrejurare foarte atractivă, şi anume apartenenţa majorităţii taxonilor la categoria eukariotelor (desigur avem în vedere considerarea separată a biosistemelor microbiene inferioare). În acest fel există garanţia posibilităţii studierii fenomenului cu mijloacele unui sistem informaţional natural evoluat (sistemul genetic). O asemenea posibilitate va trebui avută în vedere cu atât mai mult cu cât în planul sintezei chimice a componentelor biosistemelor (i.e. substanţele din categoria fosilelor biochimice) intervin suficiente etape enzimatice a căror determinare genetică este un fapt deja stabilit. Chestiunea apariţiei unei secvenţe polinucleotidice care codifică un grup de enzime nu este tocmai simplă dacă ţinem seama că este vorba de obicei de reacţii sau structuri care atunci intervin prima dată în câmpul metabolic. Este desigur o nouă dovadă a caracterului anticipativ, planificat, al reacţiilor biosistemului care intuieşte viitorul şi care deci se manifestă predictiv la modul practic. Dar această constatare suscită cu atât mai mult interesul nostru pentru mecanismele prin care o asemenea conduită s-a instalat prima oară în biosisteme. Tocmai formarea compuşilor cu structuri mixte constituie în desfăşurarea evoluţiei momentele cele mai favorabile surprinderii măcar a structurii acestor mecanisme, căci asupra originii lor credem că mai sunt încă necesare eforturi serioase de clarificare. Din aceste considerente ne vom limita la a propune interesului cititorilor noştri structurile cele mai particulare, sugerând astfel eventuale direcţii ale unor cercetări fundamentale. Facem de asemenea observaţia că prezentarea unor asemenea structuri se constituie totodată într-un argument practic relevant pentru posibilităţile sintetice ale unor biotehnici, deoarece compararea sintezei organice clasice cu cea din biosistem este în acelaşi timp de natură să evidenţieze marile facilităţi ale utilizării industriale a biosistemelor. Două asemenea exemple sunt tratate în figura 1, în care sunt sugerate şi unele posibile căi de sinteză.

Compuşii prezentaţi în figura 1 sunt în ordine : (I) - peuceină, izolată din rizomii de *Peucedanum ostruthium*; (II)-visaminol, izolat din *Ammi visnaga* şi (III)-tectol şi (IV) - dehidrotectol, ambii izolaţi din *Tectona grandis*. În ceea ce priveşte compusul (I) avem convingerea că este rezultatul unei sinteze de tip acetoinic în care după condensarea succesivă a 5 unităţi CH_3-CO-S-CoA a luat naştere un compus policetonic normal CH_3-$(CO\text{-}CH_2)_4$-COOH în care unităţile 1,3 şi 4 au suferit procese de enolizare şi a avut apoi loc o crotonizare de la unitatea 5 (C.C.) la unitatea 2(C.M) şi o acilare de la unitatea 5 la unitatea 1. De fapt aceste procese ar fi exprimate destul de succint în formula (sau codul Lynen).

$$\overset{E}{\rightarrow}\ \overset{E}{\rightarrow}\ \overset{E}{\rightarrow}$$

C.L. : 1/1/1/1/1/

Grefarea unui radical izopoentenil prin condensarea izopentenil pirofosfatului cu structura ciclică nu este surprinzătoare sub aspectul mecanismului de reacţie. Activarea dublă a acestei poziţii prin vecinătatea celor două grupe -OH este destul de vizibilă. Interesant este de ştiut ce a determinat trecerea compusului acesta kripto-diacetil-floroglucinic spre zona metabolismului izoprenic. Spunem spre zona metabolismului izoprenic deoarece aşa cum s-a văzut în alt loc unui radical izoprenic odată grefat pe o anumită structură îi mai pot urma alţii, care fie se plasează în alte puncte ale acelei structuri, fie se adaugă celui deja legat printr-un proces de elongaţie polimerică (rezultatul este o structură polimerică, dar mecanismul este de fapt o policondensare). În fine, chiar dacă pentru compusul (I) există un număr de particularităţi, acestea sunt până la un punct explicabile. Dar încă şi mai interesant este

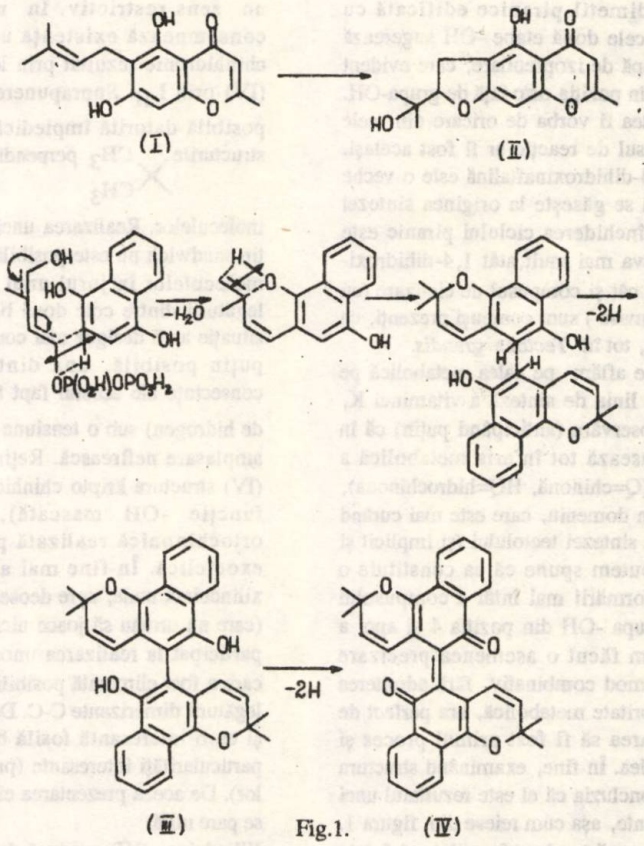


Fig.1.

compusul (II) a cărui înrudire structurală cu primul este destul de vizibilă. Ceea ce face din compusul (II) un caz interesant este structura furanică. Aceasta derivă în mod vizibil din structura compusului (I). Oricare ar fi compusul originar de la care ar porni sinteza structurii furanice, un fapt rămâne însă destul de particular. Atunci când o structură izoprenică reacţionează cu gruparea -OH vecină, ea conduce la închiderea unui ciclu piranic în care legătura dublă este conjugată cu ciclul, formând o configuraţie de tip stirenic. Dacă ţinem seama de amplasamentul legăturii duble cu o extremitate pe ramificaţia catenei, este absolut normal ca efectul puternic respingător de electroni al celor două grupe metil să determine instituirea unui centru de sarcină pozitiv la atomul de carbon terţiar (al carbocationului care se va forma) şi deci stabilirea unei legături cu atomul de oxigen. În consecinţă atomul de H al grupei de OH va deveni în asemenea condiţiuni un proton (nimic surprinzător la o grupare OH fenolică) pe care îl va lega celălalt atom de carbon al legăturii duble. Iată deci pentru ce regula ciclizării piranice nu ne surprinde. Ba ceva mai mult ne serveşte (pentru a câta oară?) un nou exemplu că biochimia este o chimie a biosistemelor, dar una în care legile chimiei sunt riguros respectate. Cazul acesta însă, al compusului (II), ne pune în faţa unei veritabile excepţii care ne obligă la o anumită concluzie. Aici este vorba despre o opţiune care se traduce prin suspendarea regulii generale. Biosistemul a respins mecanismul general al adiţiei, aceasta părând a se fi produs în sensul invers, adică după un model anti-Markovnikov. Mergând pe linia celor spuse mai sus subliniem faptul că chimia organică nu este străină de asemenea situaţii.

Chiar şi când îşi permite excepţii biochimia se comportă tot ca o parte a chimiei. Ceea ce o individualizează este un anumit plus de complexitate şi de arbitraj al naturii. Interesante rămân în această situaţie motivaţia opţiunii şi mecanismul prin care au loc aceste procese. În orice caz traversarea unei asemenea bariere de conduită chimică normală nu poate fi subordonată decât realizării acestei structuri. Acest fapt trimite cu încă şi mai multă insistenţă la studiul proprietăţilor compusului în cadrul cărora se găseşte desigur şi semnificaţia sa fiziologică specială. Remarcăm în treacăt faptul că această structură include în sine multiple posibilităţi de reacţie. Spre exemplu, deschiderea hidrolitică a nucleului furanic conduce la formarea unui diol, care poate genera prin deshidratare, fie un compus epoxidic, fie o structură metil-butadienică, fie, pur şi simplu compusul normal ciclopiranic. Aceasta este desigur manifestarea cea mai vizibilă a potenţialului informaţional intrinsec al acestui compus şi sugerează multiplele posibilităţi de conexare metabolică a acestui compus atât de neobişnuit. Nu mai puţin interesanţi sunt şi compuşii (III) şi (IV) în cazul cărora ar fi ceva mai multe de spus. O primă constatare ar fi că sinteza acestor compuşi include ca primă etapă formarea unei 1,4 dihidroxinaftaline, care în condiţiuni normale trece cu multă uşurinţă în respectiva naftochinonă.

Existenţa structurii dimetil-piranice edificată cu participarea uneia din cele două etape -OH sugerează destul de limpede o etapă de izoprenilare, care evident nu putea decurge decât în poziţia *orto* faţă de grupa-OH. În treacăt fie zis putea fi vorba de oricare din cele două grupe căci produsul de reacţie ar fi fost acelaşi. Această 2-izopropil 1,4-dihidroxinaftalină este o veche cunoştinţă a noastră şi se găseşte la originea sintezei vitaminei K. Chiar şi închiderea ciclului piranic este deja cunoscută [1]. Ceva mai mult, atât 1,4-dihidroxi-naftalina-2-izoprenilată cât şi compusul de ciclizare (cu metilarea grupei OH rămase) sunt compuşi prezenţi, ca şi compuşii (III) şi (IV), tot în *Tectona grandis*.

Putem spune deci că ne aflăm pe calea metabolică pe care ne îndepărtăm de linia de sinteză a vitaminei K, dar nu putem să nu observăm (anticipând puţin) că în final compusul se plasează tot în aria metabolică a echilibrului Q → HQ (Q=chinonă, HQ=hidrochinonă), adică finalmente într-un domeniu, care este mai curând al vitaminei K. Asupra sintezei tectolului (şi implicit şi a dehidrotectolului) putem spune că ea constituie o dovadă (indirectă) a formării mai întâi a compusului piranic nemetilat la grupa -OH din poziţia 4 şi apoi a metilării acestuia. Am făcut o asemenea precizare deoarece raţionând în mod combinativ, fără admiterea vreunui criteriu de prioritate metabolică, era perfect de bine posibil ca metilarea să fi fost primul proces şi ciclizarea cel de al doilea. În fine, examinând structura tectolului se impune concluzia că el este rezultatul unei dimerizări dehidrogenante, aşa cum reiese din figura 1. O asemenea reacţie comună în clasa fenolilor, şi foarte cunoscută în varianta *o* şi *p* dehidrogenării sub acţiunea $FeCl_3$, este însă destul de frecventă şi în sinteza biochimică [2]. Să mai observăm faptul că blocarea ciclizantă a primei grupe -OH lasă disponibilă pentru dehidrogenarea dimerizantă o singură poziţie şi anume pe cea *orto* în raport cu gruparea -OH liberă. Ciclizarea deci este un proces care dirijează desfăşurarea sintezei, interzicând în mod dublu unei grupe -OH vecinătatea cu legătura C-C dintre cicluri şi obligând cealaltă grupă la acea vecinătate. Să remarcăm, în fine, valoarea de model a acestei sinteze prin care se realizează o structură binaftilică, în care se pot recunoaşte elemente comune cu sinteza protoactinorhodinei, aşa cum am conceput-o noi [3]. Să observăm pentru compusul (III) legătura dimerizantă în poziţia *orto* în raport cu grupele -OH libere, iar în cazul compusului (IV) să observăm existenţa a două nuclee (ambele făcând parte dintr-o structură naftalinică) în care, în raport cu latura comună o extremitate este chinonică iar alta fenolică (alchilată) . Existenţa unei asemenea structuri chinon-hidrochinonică în acelaşi nucleu, ni se pare o bună confirmare naturală a structurii naftazarinice propuse de noi. Asupra plasamentului reciproc antiparalel al celor două structuri ciclice nu socotim că este cazul să insistăm el fiind evident din considerente sterice. Desigur acum înţelegem că metilarea ar fi exclus chinonizarea tectolului şi din acest motiv atunci când ea apare o socotim un mijloc interdictiv de practicarea acestei sinteze. Nu este prima oară când metilarea are un sens restrictiv. În momentul de faţă nu se consemnează existenţa unui compus mixt de tip chinhidronic rezultat prin legarea compuşilor (III) şi (IV) prin L_H. Suprapunerea -OH peste =O nu ar fi posibilă datorită împiedicărilor sterice generate de structurile $\diagup\!\!\diagdown^{CH_3}_{CH_3}$ perpendiculare pe planul ciclului moleculelor. Realizarea unei structuri chinhidronice de tip sandwich nu este posibilă decât prin uşoara rotire a moleculelor în jurul unui centru aflat la jumătatea legăturii dintre cele două blocuri ciclice. O asemenea situaţie ar fi desigur mai complicată şi prin urmare mai puţin posibilă, una dintre cele mai importante consecinţe ale acestui fapt fiind plasarea L_H (legăturii de hidrogen) sub o tensiune apreciabilă derivată dintr-o amplasare nefirească. Reţinem însă pentru compusul (IV) structura kripto chinhidronică intramoleculară (cu funcţie -OH mascată), precum şi structura ortochinonică realizată prin legătură dublă C=C exociclică. În fine mai amintim în context cazul xilindeinei unde, spre deosebire de tectol, grupele -OH (care nu urmau să joace nici un rol în chinonizare), au participat la realizarea unor cicluri suplimentare prin care a fost eliminată posibilitatea rotaţiei libere în jurul legăturii dimerizante C-C. De altfel xilindeina constituie şi ea o interesantă fosilă biochimică întrunind două particularităţi interesante (printre altele şi prin raritatea lor). De aceea prezentarea ei mai detaliată în figura 2 ni se pare utilă.

Xilindeina, (VI) produsă de *Chlorociboria aeruginosa*, (*Peziza aeruginosa*, *Chlorosplenium aeruginosum*) este interesantă prin faptul că este dintre puţinii compuşi hidroxinaftalinici cunoscuţi, în care nucleului naftalinic i se "ataşează" un radical *n* - alchilic mai lung (adică un radical hidroxi- *n* - pentilic). Acest fapt este cu atât mai demn de reţinut cu cât situaţia ataşării mai multor radicali izopentilici (izoprenici) la nucleele hidroxi-naftalinice este bine cunoscută. Acest fapt, precum şi poziţia grupelor-OH substituente şi a celei -COOH, ca şi existenţa şi poziţia legăturii esterice, se pot explica printr-o sinteză de tip Lynen a unităţilor alchil naftalinice urmată de procese dehidrogenante (dimerizantă, dublu ciclizantă şi chinonizantă). Nu mai puţin interesantă este xilindeina şi din punctul de vedere al structurii sale chinonice, în care cele două inele benzo-chinonice ale structurii naftalinice sunt coaxiale în timp ce inelele hidrochinonice ale structurii naftalinice sunt laterale axului chinonic al moleculei. Faptul se explică prin cuplajul antiparalel. Ca şi în cazul tectolului în compuşii (V) şi (VI) asistăm la anularea unei structuri *p*-chinonice prin blocarea substitutivă a unei grupări -OH. În mod interesant, datorită acestei blocări, rămâne posibilă o structură naftazarinică de tipul preconizat de noi [3] prin chinonizarea grupelor -OH din poziţia peri în raport cu grupele CO ale sistemului chinonic originar. Revenind la comparaţie, dehidrotectolul este un derivat binaftilic - *o* - chinonic în timp ce xilindeina este un derivat binaftilic -*p*- chinonic. În fine pentru a nu ne depărta foarte mult de categoria

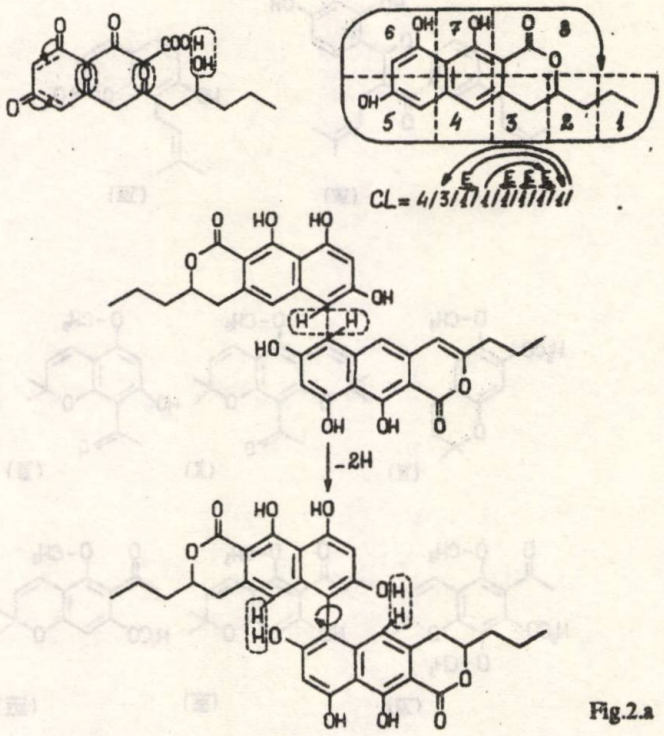


Fig.2.a

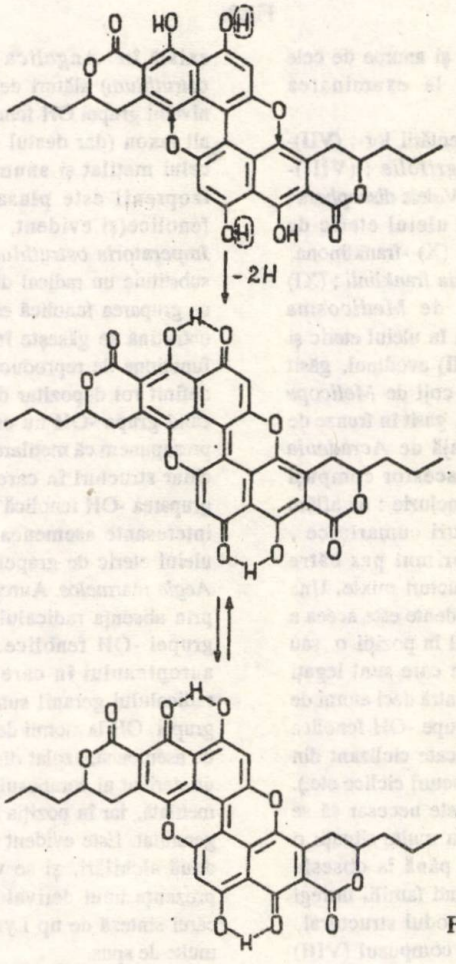


Fig.2.b

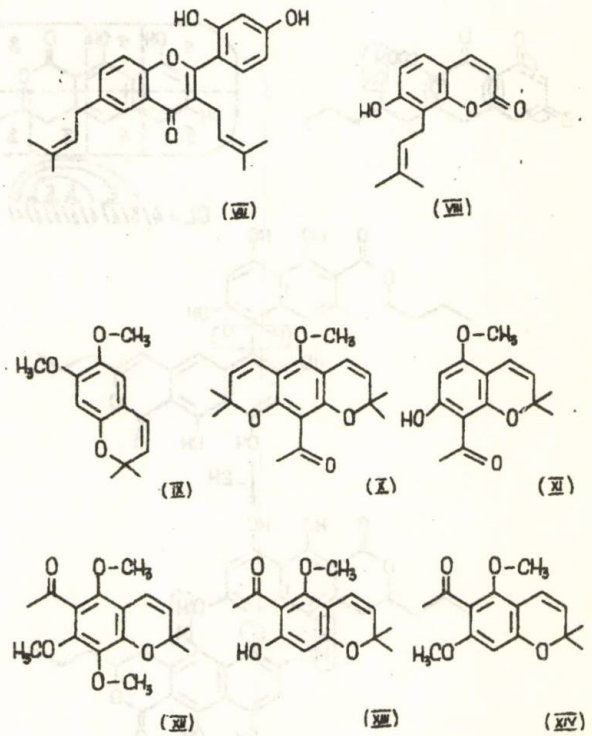


Fig.3.

fosilelor biochimice aril-izoprenice, şi anume de cele aril monoizoprenice să trecem la examinarea compuşilor din figura 3.

Aceşti compuşi sunt în ordinea prezentării lor : (VII)-artocarpina, din *Artocarpus integrifolia* ; (VIII)-ostenol, din *Angelica archangelica* şi *Veleia discophora* ; (IX) - ageratocromena, găsită în uleiul eteric de *Ageratum mexicanum* şi conyzoides; (X) -franklinona, găsită în frunzele şi coaja de *Acradenia franklinii* ; (XI) -aloevodinol, găsit în frunzele de *Medicosma cunninghamii* ; (XII) -evodină, găsită în uleiul eteric şi în frunzele de *Evodia elleryana;* (XIII) evodinol, găsit în frunzele de *Evodia litoralis* şi în coji de *Melicope simplex* şi (XIV) 7 - o-metil-evodinol, gasit în frunze de *Medicosma cunninghamii* şi în coajă de *Acradenia franklinii*. Examinarea structurii acestor compuşi impune o primă şi foarte evidentă concluzie : ne aflăm în faţa momentului în care structuri cumarinice , izocumarinice şi benzenice fac primul pas către metabolismul izoprenic realizând structuri mixte. Una dintre regulile structurale cele mai evidente este aceea a amplasamentului radicalului izoprenil în poziţii *o* sau *p* în raport cu atomii de carbon de care sunt legaţi atomi de oxigen (în această categorie intră deci atomi de oxigen din grupa -OH fenolice din grupe -OH fenolice metilate, acilate ciclizant, sau eterificate ciclizant din grupa CO, incluse ori neincluse în structuri ciclice etc.). Asupra existenţei acestor compuşi este necesar să se mai facă precizarea că ei reprezintă în multe situaţii o adevărată preocupare, poate chiar până la obsesie pentru respectivele biosisteme, existând familii întregi de compuşi care materializează la modul structural, adevărate teme cu variaţiuni. Astfel compusul (VIII) există în *Angelica archangelica* (şi *Imperatoria ostruthium*) alături de cel rezultat din metilarea sa la nivelul grupei OH fenolice. Dar există de asemenea, în alt taxon (dar destul de înrudit) şi compusul izomer celui metilat şi anume suberosina în care radicalul izoprenil este plasat de cealaltă parte a grupei fenolice(şi evident, tot în orto). Mai mult, tot în *Imperatoria ostruthium* acestui radical izoprenil i se substituie un radical diizoprenil (adică geranil) în timp ce gruparea fenolică este nemetilată. Compusul, numit ostrutină se găseşte în rizomi (în general, organe cu funcţiune de reproducere vegetativă dar şi cu un bine definit rol depozitar de substanţe de rezervă). Atunci când grupa -OH nu este metilată, ceea ce ne face să presupunem că metilarea este un proces interdictiv, apar chiar structuri în care radicalul geranil se fixează la gruparea -OH fenolică pe care o alchilează. Două foarte interesante asemenea exemple sunt auroptenul (din uleiul eteric de grapefruit) şi marmina(din scoarţa de *Aegle marmelos*. Auroptenul diferă de compusul (VIII) prin absenţa radicalului izoprenil şi prin geranilarea grupei -OH fenolice. Marmeina este un derivat al auroptenului în care cele două legături duble ale radicalului geranil sunt hidratate (evident, cu fixarea grupei -OH la atomii de carbon terţiari). Mai menţionăm de asemenea, izolat din fructe de *Citrulus aurantifolia*, un derivat al compusului (VIII) în care grupa -OH este metilată, iar în poziţia meta se află un atom de oxigen geranilat. Este evident că după ce se vor elimina cele două alchilări, şi se va deschide ciclul ne găsim în prezenţa unui derivat fluoroglucinic acrilic despre a cărui sinteză de tip Lynen nu credem că mai sunt prea multe de spus.

Credem că existenţa acestor compuşi sunt o suficientă ilustrare a faptului că ei materializează momentul în care începe legătura metabolismului aciloinic al structurilor aromatice cu cele izoprenice. Procesul este în mod evident alchilant, el producându-se la atomul de oxigen sau la atomul de carbon vecin celui legat de atomul de oxigen. Aceasta este o oscilaţie pe care o interpretăm ca fiind tipică momentelor de început când căile metabolice, nefiind stabilizate, se produc şi "erori" (pentru că în procesul stabilirii modelului definitiv ele au statut egal de variante evolutive).De asemenea este caracteristic pentru etapa de început fenomenul de realizare a unor tentative de elongaţie polimerică în sensul catenei poliizoprenice. Să mai remarcăm că tocoferoli, plastochinone şi vitamine K ajung la o evoluţie (legitimată de o finalitate fiziologică vizibilă) în timp ce aceşti compuşi nu vor declanşa un asemenea proces evolutiv (care nici nu se asociază unei funcţiuni fiziologice de o importanţă certă). Totuşi pentru a încheia cu această paranteză a fosilelor izopreno-cumarinice mai menţionăm un compus, amorezinolul, izolat din răşina de *Dorema ammoniacum* în care, ca şi în compusul (VIII), există o grupă -OH în poziţia 7, una în poziţia 4(γ faţă de atomul de oxigen heterociclic) şi o grupare triizoprenil în poziţia 3 (adică β faţă de atomul de oxigen heterociclic). Acest compus ilustrează ceea ce s-ar numi ultima limită a elongaţiei poliizoprenice derivate de la nucleul cumarinic. Să mai remarcăm în treacăt poziţia oarecum ciudată a radicalului triizoprenic (sau cel puţin rară, neuzuală la acest sistem) şi vom avea o nouă imagine a unui compus-experiment pe drumul căutării la interferenţa a două metabolisme. Întrebării, de ce asemenea căutare insistenţă în cazul sistemului cumarinic ? credem că i se poate opune structura derivatului saponificat al cumarinei, care derivat prin adiţie de NH_3 ar conduce la o hidroxitirozină, derivat al unuia dintre aminoacizii codificabili. Revenind la compusul (VIII) menţionăm o ultimă variantă de reacţie prin care radicalul izoprenil acilează, cu extremitatea ramificată, grupa -OH fenolică vecină. Procesul conduce la formarea unui ciclu piranic prin migrarea legăturii duble spre nucleul aromatic şi oxidarea dehidrogenantă a grupei -OH şi a atomului de C terţiar. Compusul astfel format, seselina, este prezent în frunzele, fructele şi seminţele de *Skimmia* sp. şi *Seseli* indicum. Asupra acestei ultime reacţii, deosebit de frecventă, revenim cu prezentarea grupei compuşilor izoprenobenzenici. Primul din această categorie compusul (IX) poate fi considerat un strămoş al tocoferolilor dar trebuie insistat asupra faptului că în structura sa există două metilări ale unor grupe -OH fenolice, pe care le putem considera interdictive. Metilarea acestor grupe, care se găsesc una faţă de alta în poziţia orto, este interdictivă pentru un eventual proces oxidativ, prin care s-ar putea forma o structură ortochinonică. Formarea structurii ortochinonice, la rândul ei ar elimina definitiv posibilitatea realizării unei structuri para chinonice. În ceea ce priveşte metilarea grupei fenolice din poziţia para faţă de atomul de oxigen heterociclic, aceasta este de asemenea interdictivă (deci dublu interdictivă) deoarece dacă în locul radicalului $-CH_3$ ar fi atomul -H, atunci ar fi posibilă izomerizarea structurii hidrochinonice la cea p-benzochinonică prin migrarea atomului de H al grupei -OH la atomul de C terţiar (un izomerism fundamental în exercitarea rolului fiziologic al tocoferolilor, plastochinonelor etc.). În fine, acelaşi tip de ciclizarte a derivaţilor benzo-izoprenici se întâlneşte şi la următorii compuşi al căror element structural comun este acela de a fi derivaţi acetofenonici sau mai exact ai metil-fluoro-glucincetonei, aceasta din urmă fiind rezultatul autocondensării ciclizante crotonice şi al enolizării (a două grupe CO) suferite de un compus relativ simplu : CH_3-$(CO-CH_2)_3$-COOH provenit din condensarea succesivă a 4 radicali acetil (sub formă CH_3-CO-S-CoA). Este în acest sens interesant de subliniat faptul că aceşti compuşi formează o populaţie de molecule asociată unor taxoni, care prezintă anumite afinităţi sistematice. Compuşilor (X) şi (XI) le este caracteristică metilarea grupelor -OH aflate în poziţia para în raport cu gruparea CH_3-CO-, compusul (X) fiind cel mai substituit , adică unicul care conţine două structuri piranice. În ceea ce priveşte compuşii (XII) (XIII) şi (XIV), la aceştia se constată închideri ale nucleului piranic tocmai pe atomul de oxigen al grupei -OH din poziţia para în raport cu grupa CH_3-CO-, metilările funcţionalizând grupele -OH rimanente (nu întotdeauna pe toate, aşa cum se observă la compusul (XIII) căruia îi este metilată doar o grupare -OH , cealaltă putând chelatiza gruparea CO vecină). În cazul compusului (XII) metilarea este interdictivă pentru formarea atât a unei para- cât şi a unei structuri orto-benzochinonice. Interesant este faptul că ambele posibilităţi sunt rezultatul existenţei unei grupe -OH suplimentare în raport cu modelul sintezei aciloinice discutat mai sus şi care (gruparea) ar fi putut fi introdusă în structura compusului printr-o etapă suplimentară ulterioară formării scheletului de bază (metil, fluoro-glucinil-cetona). În fine ultimul exemplu, compusul (XIV) are şi un izomer în care gruparea CH_3-CO- se plasează între gruparea $-OCH_3$ şi atomul de oxigen al heterociclului. Acest izomer ca şi compusul (XIV) se găseşte în acelaşi taxon, Melicope simplex (deci aceeaşi situaţie a temei structurale cu variaţiuni). Acest izomer se mai găseşte şi în Acradenia franklinii, ca şi compusul (X) de care diferă prin absenţa unui ciclu piranic al cărui atom de oxigen a fost în prealabil blocat prin metilare, astfel încât izoprenilarea nejustificată în perspectiva imposibilităţii ciclizării, nu se mai produce. Se pare deci că în aceste cazuri izoprenilarea este ciclizantă, cele două procese formân o unitate de sinteză. Desigur o confirmare a acestui caracter unitar s-ar putea obţine din date genetice de linkage.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr.10, 1993, p.104
2. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, **II**, Ed Acad.R.S.R., 1965, p.1181
3. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr.2, 1993 p.172

M.ZAMFIR

cronică

LES JOURNÉES MEDITÉRRANÉENNES DE CALORIMÉTRIE ET D'ANALYSE THERMIQUE (J.MED.CAT) - 1993

(12 - 16 Septembre Corte - CORSE)

Un événement scientifique international a réunit à "l'Université Pasquale Paoli " de Corte, plus de 250 professeurs et chercheurs venus de 17 nations, représentées par les pays appartenant à la grande famille méditeranéenne ", la France, l'Italie et l'Espagne - ainsi que par l'USA et Japon qui ont eu leurs messagers participant activement aux travaux du congrès à côté des autres représentants de l'Allemagne, Bulgarie, Danemarke, Hollande, Hongrie, Pologne, Portugal, Roumanie, Russie, Slovaquie, Slovenie et la République Tchéque.

La première université de Corse, située à Corte, siège du congrès, a été fondée en 1765 par Pascal Paoli, champion de l'indépendence de la Corse à la fin du XVIIIe siècle. Fermée en 1768, elle a ouvert de nouveau ses portes en octobre 1981. Aujourd'hui l'université se présente comme une institution en pleine évolution, participant activement au développement régional et ayant comme but permanent de consolider les acquis importants dans tous les domaines enseignés et en même temps de réaliser des secteurs d'avenir où la demande est forte. Les étudiants (environ 3 000) ont la possibilité de choisir pour leur instruction l'un des domaines enseignés, comme : Sciences Economiques et Gestion, Droit, Lettres, Langues et Sciences Humaines, Sciences et Techniques. Le doyen de la Faculté des Sciences et Techniques, M.Professeur Jean Costa, a remarqué que cette faculté est une entité solide, dont la courte existence est marquée, grâce à ses spécialistes, par une volonté de développement et de réussite scientifique. En même temps, on a accentué le rôle de la recherche comme élément primordial de la reconaissance d'une université par la communauté scientifique, tant nationale, qu'internationale.

On va préciser les grandes lignes du programme scientifique déroulé à partir de 12 jusqu'à 16 Septembre 1993, aux Journées Méditeranénnes", ouvertes avec l'allocution du Président de "l'Université Pasquale Paoli", le Professeur Antoine Francois Bernardini , adepte de l'ouverture, de la tolerance, de la collaboration, fondaments de l'éthique universitaire. On a éxposé , en même temps, les stratégies à suivre pour donner un nouveau souffle à l'enseignement et à la recherche.

Les sessions de communication orales et les sessions-posters ont relevé un nombre qui depassent 60 travaux scientifiques communiqués et 90 posters, précédés des conférences des orateurs invités. Le contenus des travaux présentés-élaborés dans la plupart des cas par voie calorimétrique ou (et) à l'aide de l'analyse thermique, ont couvert un grand nombre des sujets actuels de la thérmodinamique, concernant :

- constructions de nouveaux calorimètres et des équipements adaptés, l'analyse des performances de la calorimétrie DSC et de l'analyse thermique, nouvelle génération de thermoanalyseurs, récents développements des techniques calorimétriques à hautes températures et pressions ;
- phénomènes physiques characterisés par voies thérmochimiques (vaporisation, solvatation, dillution, solubilisation, transitions polymorphes, magnétiques, feroélélctriques, chaleurs de mélange, paramètres physiques et structurels, stabilité thérmique, l'adsorbtion, etc;
- la thetmocinétique des réactions en solution et en état solide enthalpies de formation, réactions oscillantes , modélisation des réactions, etc ;
- applications diréctes des techniques à la technologie du caoutchouc, la géstion des déchets, etc.

Le sommet du congres a été la remise du Prix Calvet par le président de L'éxécutif de la Collectivité territoriale, suivie par la conférence du lauréat et une grande féstivité à son honneur.

On constate donc que les thèmes généraux du congrès ont porté sur la Calorimétrie et l'Analyse thermique sous tous leurs aspects.

Pour mener à bien la lourde tache d'organiser une telle manifestation scientifique, Mme Professeur Nicole Balbi, coordonatrice de l'événement, a mis en oeuvre, d'une côté, une collaboration interne avec les facteurs ayant des résponsabilités à l 'Université de Corte et de l'autre côté, les organisateurs insulaires ont harmonisé les actions, collaborant étroitemment avec les associations francaises, italiennes et espagnoles de calorimétrie et d'analyse thérmique.

Le choix de l'Université Pasquale Paoli" comme siège du congrès, n'a pas été un hasard, car la jeune université a gagné déjà un préstige scientifique incontestable aussi dans le domaine de la calorimétrie. En même temps la Corse, véritable perle de la Méditerranée, avec ses paysages inoubliables, gardée par ses montagnes et située au coueur de la mer, peut-être considerée le symbole des terres méditerranéennes ". Les congressistes ont pu admirer, à l'occasion des programmes de la convivialité, la nature sauvage de l'île au milieu d'une civilisation florissante, le contraste entre l'ancien en harmonie avec le nouveau, la splendeur de la mer bleu dans le voisinage des montagnes d'une hauteur peu habituelle en Europe, de presque 3000 m !

Chaque journée nous a apporté une double satisfation : celle scientifique accompagnée par la découverte d'une monde nouveau !

Le congrès a été honnoré par la présence du maire de Corte à l'occasion du banquet offert à l'Hôtel de Ville, ainsi que par le député-maire de Bastia, au Palais des Gouverneurs, le banquet de la clôture étant offert par le président du Conseil général de Haute-Corse.

En guise de détente, on a organisé des excursions touristiques. Pour l'Europe qui se remodèle sous nos yeux, malgré ses drames, la capacité d'entretenir la recherche dans tous les domaines est un baume pour tous, un pôle d'attraction pour les scientifiques qui, soyez convencues, garderont les meilleurs souvenirs de Cors et de la manifestation scientifique qui a été aussi une occasion de mieux se connaître !

Professeeur Ph. Dr. RODICA VÎLCU

Université de Bucarest
Roumanie

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Sinteza acetalilor formaldehidei prin cataliză cu transfer de fază. Prin utilizarea catalizei cu tranfer de fază, acetalii formaldehidei se sintetizează prin reacţia alcoolilor cu dibromometan la temperaturi potrivite. Folosind o concentraţie alcalină mare reacţia poate fi îmbunătăţită în vederea unui randament de 100% dacă în reacţia dintre dibromometan şi 1-alcool se utilizează bromura de tetrabutil-amoniu drept agent de transfer de fază.

S-au examinat şase alcooli cu structuri diferite, patru solvenţi cu constante dielectrice diferite şi şapte catalizatori, pentru determinarea reactivităţilor lor în aceste reacţii. S-a observat numai un singur produs de reacţie cu doi substituenţi alcoxilici, ceea ce indică prezenţa unei viteze de reacţie mai mari în cazul reacţiei în fază organică.

Viteza de reacţie creşte puternic prin adăugarea unei cantităţi mici de sare cuaternară de amoniu în vederea obţinerii unui randament de 100% utilizând alcooli cu perechi de electroni libere în reacţii cu o durată mică de timp.

S-a observat, de asemenea, o dependenţă puternică a conversiei de structura sărurilor cuaternare de amoniu. Viteza de reacţie şi randamentul în produs sunt explicate satisfăcător de echilibrul chimic al reacţiei alcoolilor şi hidroxidului de potasiu (KOH) în fază apoasă, deshidratarea catalizatorului activ în fază organică şi de distribuţia lui în cele două faze.

WANG, M.L., CHANG, S.-W., Bull.Chem.Soc. Jpn., **66**, nr.8, 1993, p.2149

D.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea particulelor uniforme de carbonat hidroxid de La (III) în prezenţa 1,2-etandiaminei şi transformarea lor în oxizi. Lantanidele şi în special oxizii lor sunt compuşi interesanţi datorită proprietăţilor lor electrice, catalitice şi ceramice. Carbonaţii de La se obţin prin hidroliza tricloroacetaţilor corespunzători şi prin reacţia hidrotermică a La (III) cu CO_2, particulele având forme neregulate.

Particulele sferice regulate de carbonat-hidroxid de La se prepară prin îmbătrânirea la 100^0C a soluţiei ce conţine complexul corespunzător cu 1,2-etandiamină în prezenţa ionului carbonat în condiţiile specificate. Anionii carbonat sunt generaţi printr-o oxidare blândă a ligandului cu ionii nitrat prezenţi.

Particulele de carbonat-hidroxid sunt transformate complet în oxizi la 900^0C fără să se deformeze, prin calcinare în aer timp de 12h. Totuşi dimensiunea medie a particulelor de oxizi se micşorează de la 2,8 la 2,4 μm, iar suprafaţa specifică BET determinată prin adsorbţia azotului creşte de la 3,6 la 5,1 m^2g^{-1} datorită formării porozităţii. Transformarea carbonatului-hidroxid de La decurge prin formarea unui intermediar, $La_2(CO_3)O_2$ la aproximativ 600^0C şi în final rezultă oxidul, La_2O_3.

$La_2(CO_3)_2(OH)_2 \cdot H_2O = La_2(CO_3)O_2 + CO_2 + 2H_2O$

$La_2(CO_3)O_2 = La_2O_3 + CO_2$

HAMADA, S., KUDO, Y., MATSUDA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, nr.8, 1993, p.2402

D.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea Al, P şi Si din sucurile fructelor ţinute în sticlă şi în cutii de aluminiu. Al este al treilea dintre cele mai obişnuite elemente şi cel mai răspândit metal. Recent s-a demonstrat toxicitatea Al pentru sistemul nervos central. În industria alimentară se folosesc cutii din hârtie acoperită cu aluminiu cu o peliculă interioară din plastic pentru sucurile din fructe. Concentraţiile de Al, P şi Si s-au determinat prin activare neutronică şi prin absorbţie atomică în 142 probe a cinci tipuri de suc de fructe cu concentraţii ce variază de la 0 la 1,44 μg/ml, 31-201 μg/ml şi 1,5 la 35 μg/ml. Concentraţiile medii de Al în măr, strugure, grapefruit, portocală şi ananas sunt de 0,54, 0,94, 0,29 şi respectiv 0,62μg/ml. Concentraţiile medii de P în sucurile aceloraşi fructe sunt : 102μg/ml, 115μg/ml, 127μg/ml şi respectiv 76μg/ml.

Utilizarea cutiilor din carton aluminizat cu o peliculă din plastic pe interior nu determină creşterea concentraţiei Al din sucurile acestor fructe. Conţinutul de aluminiu în sucurile fructelor variază mult, aceasta fiind rezultatul, probabil, al contaminării din timpul procesării. În concluzie, Al din sucurile fructelor constituie doar o mică parte din conţinutul zilnic total de aluminiu din alimentaţie.

SOLIMAN, K., ZIKOVSKY, L., DALLAIRE, C., Can. J. Chem., **71**, nr.6, 1993, p.769

D.B.

Metodele titrimetrice şi spectrofotometrice pentru determinarea hipofosfitului şi a amestecurilor ternare de hipofosfit, fosfit şi oxalat. S-au pus la punct metodele titrimetrice şi spectrofotometrice pentru determinarea concentraţiilor de hipofosfit la nivel de mmol şi μmol.

În aceste metode se utilizează taliu (III) ca oxidant şi se determină concentraţia de taliu (I) fie oxidimetric, cu ajutorul bromatului de potasiu prin metoda titrimetrică, fie prin măsurarea densităţii optice a taliului (III) la

260nm, în prezenţa soluţiei de clorură de sodiu 0,1M, sau a soluţiei de $HClO_4$ de 1M în metoda spectrofotometrică.

Se descriu metodele uşoare de determinare a concentraţiei ionilor de hipofosfit (PO_2^{3-}), fosfat(PO_3^{3-}) şi oxalat ($C_2O_4^{2-}$) din amestecurile ternare. De asemenea, este prezentată o metodă de determinare a concentraţiei de taliu (III) care foloseşte hipofosfitul drept reducător.Această metodă se aplică în cazul amestecurilor de taliu (I) şi taliu (III).

PRASADA,RAO, M.S., ş.a., Can. J. Chem., 71, nr.6, 1993, p.801

D.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza trifluoroacetatului de pentafluoroetil prin fluorurare directă la temperaturi joase. Moleculelor fluorocarbonate conţinând oxigen li s-a dat atenţie datorită posibilităţii utilizării lor ca uleiuri lubrifiante sau ca fluide hidraulice.

Acetatul de etil se perfluorurează prin perfluorurare directă în prezenţa fluorurii de cesiu, rezultând trifluoroacetatul de pentafluoroetil cu randament excelent. În etapa a doua de reacţie are loc dimerizarea fluorurii de trifluoroacetil cu fluorura de cesiu formându-se trifluoroacetatul de pentafluoroetil.

Adcock şi Lagow au realizat reacţia acetatului de etil cu fluorul elementar şi au obţinut un amestec complex conţinând : $CF_3CO_2CF_2CF_3$ şi trifluoroacetat de 2,3,3,3-tetrafluoroetil ($CF_3CO_2CHFCF_3$) cu randamente de 5% şi 20% la -78^{0}C. Principalul factor care determină randamentul mic în $CF_3CO_2CF_2CF_3$ se presupune că este descompunerea $CF_3CO_2CF_2CF_3$ în 2 molecule de CF_3CFO, aceasta fiind favorizată de formarea HF. În următoarea etapă, reacţia s-a realizat în prezenţa unei fluoruri a unui metal alcalin uscate pentru a împiedica generarea de acid fluorhidric.

Fluorurarea directă în prezenţa NaF sau KF conduce la randamente mici în $CF_3CO_2CF_2CF_3$ şi la randamente mari în CF_3CFO. Obţinerea unui randament mare în $CF_3CO_2CF_2CF_3$ în prezenţa CsF sugerează că CF_3CFO dimerizează în prezenţa CsF la -100^{0}C, reacţia având un randament de 80% în $CF_3CO_2CF_2CF_3$ după 6h.

Randamentul în $CF_3CO_2CF_2CF_3$ creşte de la 82% la 93% odată cu creşterea numărului de atomi de fluor în acetatul de etil. Probabil acetatul de etil fluorurat nu poate fi descompus de fluorul elementar. Procesul de fluorurare directă nu prezintă probleme de recombinare a radicalilor , deşi fluorurarea decurge după un mecanism radicalic.

ARIMURA,T., ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, nr.8, 1993, p.2454

D.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Sinteza acidului cianhidric într-un reactor cu celulă cu electrolit solid. Necesarul de energie pentru sinteza acidului cianhidric a condus la ideea că acesta se poate produce într-o celulă cu electrolit solid la temperatură înaltă. Electroliţii solizi conducători de O^{2-} oferă avantajul operării la temperaturi la care au loc mai multe procese industriale importante.

Cei doi electrozi acoperiţi cu un film subţire poros de grosime 5-50μm sunt plasaţi de o parte şi de alta a electrolitului solid conductibil pentru O^{2-}, spre exemplu dioxid de zirconiu stabilizat cu trioxid de ytriu (YSZ), cel mai obişnuit electrolit solid conducător de O^{2-}. Pe unul dintre electrozi, catodul, ajunge gazul ce conţine oxigen , iar pe celălalt ajunge amestecul de reacţie.

S-a elaborat un model cinetic pentru simularea producerii acidului cianhidric într-o celulă ce conţine YSZ când se utilizează ca materie primă amestecuri

CH_4-NH_3. Modelul ia în consideraţie 14 reacţii ce se desfăşoară pe suprafaţă şi au loc simultan la anod.

S-au studiat efectele temperaturii, fluxului de O^{2-}, compoziţiei gazului la alimentare, debitului de gaz iniţial asupra randamentului acidului cianhidric şi asupra efectului termic exoterm total al sistemului.

S-a găsit că celula poate funcţiona fără a i se furniza căldură din exterior dacă raportul metan/amoniac la alimentare este mai mare de 1,25.

S-au examinat două tipuri de celule diferite, una în care anodul este în interiorul tubului de dioxid de zirconiu şi una în care debitul de aer este în interiorul tubului, iar debitul de CH_4-NH_3 circulă în exterior, perpendicular pe direcţia curentului de aer. Ultimul tip de celulă prezintă mai multe avantaje decât celula tubulară tradiţională.

McKENNA, ELIZABETH, A., OTHONEOS, A., KIRATZIS, N., STOUKIDES, N., Ind.Eng.Chem.Res., 32, nr.9, 1993, p.1904

D.B.

Cracarea termică la presiune ridicată a *n*-hexadecanului. Cracarea termică a *n* - hexadecanului se realizează într-un reactor tubular la 380-450^{0}C, 13,9MPa, timpul de staţionare variind între 0,06 şi 2h, rezultând conversii de 1,5-10%. Produşii primari de reacţie sunt alcanii C_1-C_{14} şi olefinele C_1-C_{15} , mecanismul reacţiei fiind radicalic. La presiune înaltă, reacţiile de adiţie radicalică devin importante, rezultând distribuţii de produşi, care depind mult de conversie. Adiţia radicalilor hexadeci la alfaolefine conduce la formarea de alcani de la C_{18} la C_{31}. Adiţia radicalilor alchili primari mai mici la alfaolefine determină formarea de *n* - alcani superiori incluzând *n*-C_{15} şi *n* - C_{17}. Radicalii alchil inferiori pot de asemenea suferi izomerizări înainte de a se adiţiona la α-olefine conducând la alcani ramificaţi, în principal în domeniu C_7 - C_{17}.

S-au utilizat parametrii cinetici fundamentali propuşi de Ranzi şi colaboratorii săi (1983) pentru piroliza *n* - alcanilor, cu mici modificări.
În condiţiile unei conversii relativ scăzute utilizată în acest studiu, concordanţa dintre rezultatele experimentale şi cele teoretice a fost aproape satisfăcătoare.
KHORASHEH, F., GRAY, M.R., Ind. Eng. Chem. Res., **32**, nr.9, 1993, p.1853

D.B.

PETROCHIMIE

Oxidarea parţială a etanului şi a etilenei în prezenţa şi în absenţa metanului marcat ^{13}C în prezenţa catalizatorilor de oxizi reductibili şi ireductibili.
Etanul şi etilena se oxidează parţial în prezenţa şi în absenţa metanului marcat şi a unui catalizator în vederea determinării reactivităţilor relative ale etanului şi etilenei în comparaţie cu cea a metanului. Reactivităţile relative pentru reacţiile în fază gazoasă (reactorul gol) scad în ordinea : etilenă etan metan, reacţiile desfăşurându-se în prezenţa oxizilor reductibili ai metalelor tranziţionale (Ca/Ni/K). Această ordine se schimbă, reactivităţile relative scăzând în ordinea : etan etilenă metan, când reacţiile se desfăşoară în prezenţa oxizilor ireductibili drept catalizator, cum ar fi Sm_2O_3 promotat cu sodiu.
Rezultatele arată de asemenea că în prezenţa metanului şi a catalizatorilor, etanul şi etilena, depinzând de presiunile lor parţiale, concurează pentru speciile active din fază gazoasă şi pentru centrii activi de pe suprafaţa catalizatorilor.
S-au studiat efectele presiunii, temperaturii şi ale timpului de contact în cazul oxidării parţiale a etanului şi etilenei într-un reactor de alumină gol. S-a găsit că temperatura ce corespunde unei conversii a oxigenului de 50% (la atingerea stării staţionare) la oxidarea parţială a etanului şi etilenei este semnificativ mai mică decât temperatura ce corespunde unei conversii de 50% a oxigenului în cazul oxidării metanului.
Reactivităţile mai mari ale produşilor în comparaţie cu reactanţii par a fi principalii factori, ce determină obţinerea randamentelor necesare pentru un proces economic de transformare a gazelor naturale în combustibili lichizi.
SHAMSI, A, Ind. Eng.Chem.Res., **32**, nr.9, 1993, p. 1877

D.B.

REVISTA DE CHIMIE

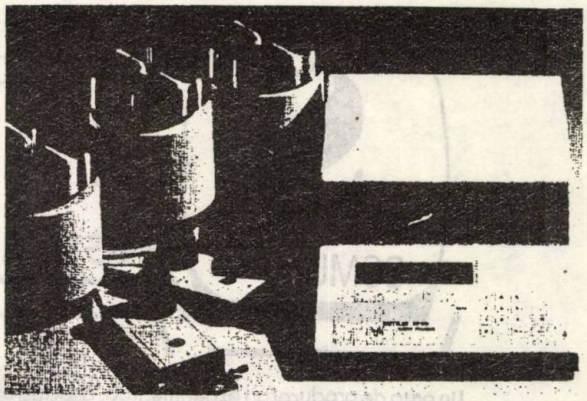
Redacţia : CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P.12-202
telefon 637 25 93 sau 637 65 00 int.21
cont virament 301, 45.07.01, cont valută 472101600680, B.C. Română, filiala sector VI
cod fiscal 434344
Corectura : Amelia Constantinescu
Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

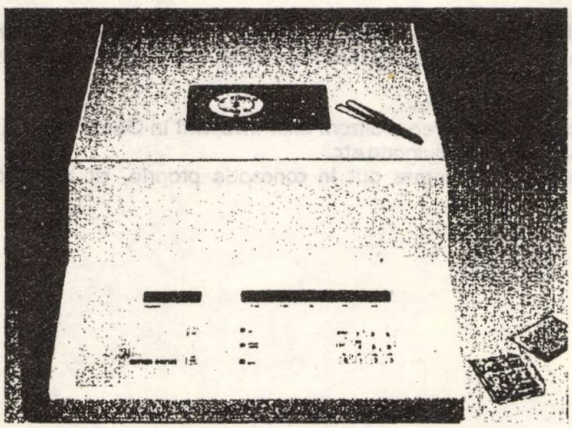
Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei

METTLER TOLEDO

vă oferă

prin :





SISTEME DE ANALIZĂ TERMICĂ

- **DSC**
- **TGA**
- **TMA**

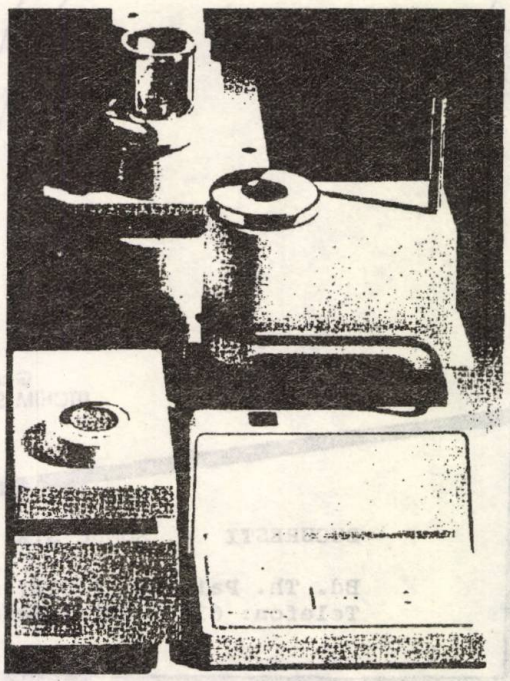
- punct de topire
- punct de înmuiere
- punct de fierbere
- punct de picurare
- punct de rouă

PRECIZIE ELVEȚIANĂ

O.F. Systems srl

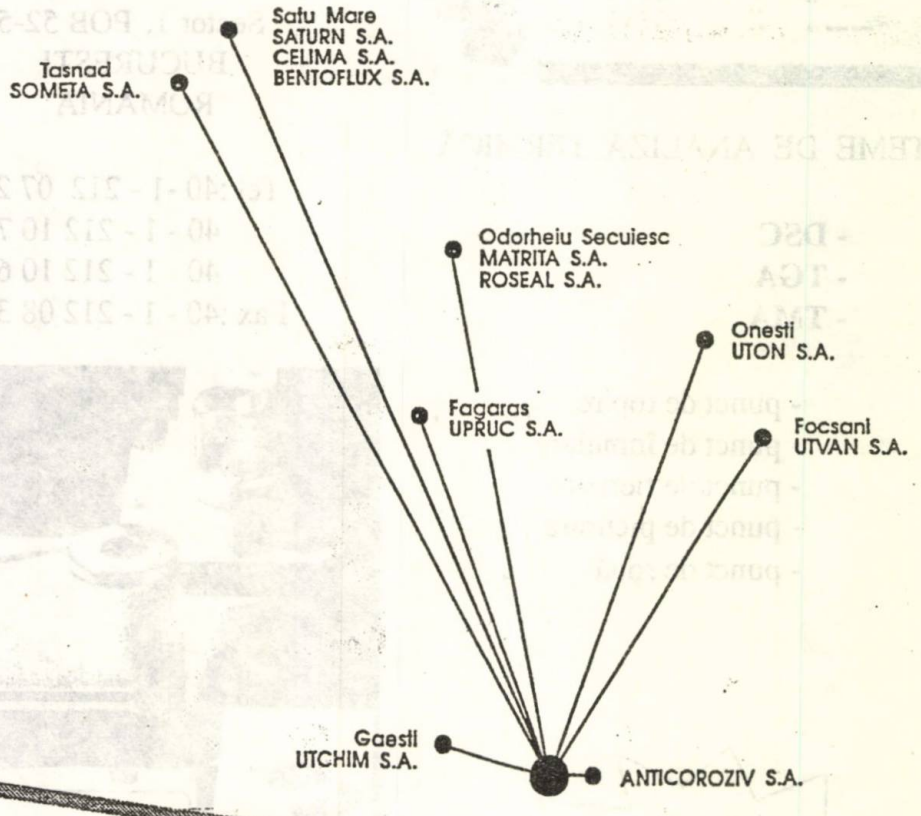
Str. Al. Şerbănescu
(fostă Bujorului)
Nr.25, Bl. 7N, Et.2
Sector 1, POB 52-5
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

Tel :40 -1 - 212 07 27
40 - 1 - 212 10 70
40 - 1 - 212 10 69
Fax :40 - 1 - 212 08 31



SOCIETATEA COMERCIALA
SOMUC S.A.
REGISTRUL COMERTULUI J40/351/1991

Un grup de producatori experimentati, asociati al firmei SOMUC S.A. Bucuresti, in producerea si desfacerea de utilaje si echipamente pentru industria chimica, petrochimica si alimentara, va propune o gama larga de servicii.
Punem la dispozitia dv. intregul ansamblu al posibilitatilor noastre.
Produsele noastre au fost solicitate si achizitionate in vederea realizarii unor investitii in Germania, CSI, Mexic, Turcia, Egipt, Iran, Irak, Pakistan, China, Ceho-Slovacia, Bulgaria etc.
Oferta noastra cuprinde o gama larga de produse executate atit in conceptie proprie, cit si dupa documentatii tehnice furnizate de beneficiar.



ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

BUCURESTI - SOMUC S.A.

Bd. Th. Pallady nr.313; sector 3; cod 74584
Telefon: 630.5420; Telefax: 312.9075; Telex: 11607

SINTOFARM S.A. is one of the most important enterprises in the field of fine and medium organic synthesis in Romania.

SINTOFARM S.A. is specialized in the synthesis of:

- Chemical Pharmaceutical Products-acyive matter and conditioned medicinal drugs;

- Organic Dyes-Direct Dyes, Acid Fast Dyes, Sulphur Dyes, Fat Soluble Dyes, Romexal® Dyes for Eloxated Aluminium;

- Optical Bleaching Agents for the textile, paper and detergent industries;
- Epoxy Resins-under trade name Dinox.®
- Special Electroplating chemicals;

- Light Duty Liquid Concentrated Detergents for carpets and upholstery for cleaning and disinfection of hard surfaces;
- Auxiliaries for leather and textile industry;

Our Society wants to become a good partner, open to all kind of co-operation;

SINTOFARM S.A. is receptive to the requests and Suggestions of our partners.

SINTOFARM S.A.

Str. Ziduri Intre Vii, nr. 22

72293 BUCURESTI, 2

Tel: 635.05.40 / 635.02.40

Fax: 635.17.15

Tlx: 011580

PECO S.A.

STR. G-RAL BUDIŞTEANU Nr. 11 bis SECTOR 1 BUCUREŞTI
Nr. înreg.: 140 / 936 / 1991 * cont : 301458001 B. C. R. fil. sector 6
Bucureşti * 47282153001 B.R.C.E. telefon: 613.38.10, telex: 10739 A
fax: 613.59.15 ; 613.31.12 ; 615.23.65.

Societăţile Comerciale" PECO" Ş.A. din întraga ţară desfăşoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE la INTERN prin depozite, prin tranzit şi staţii "PECO".

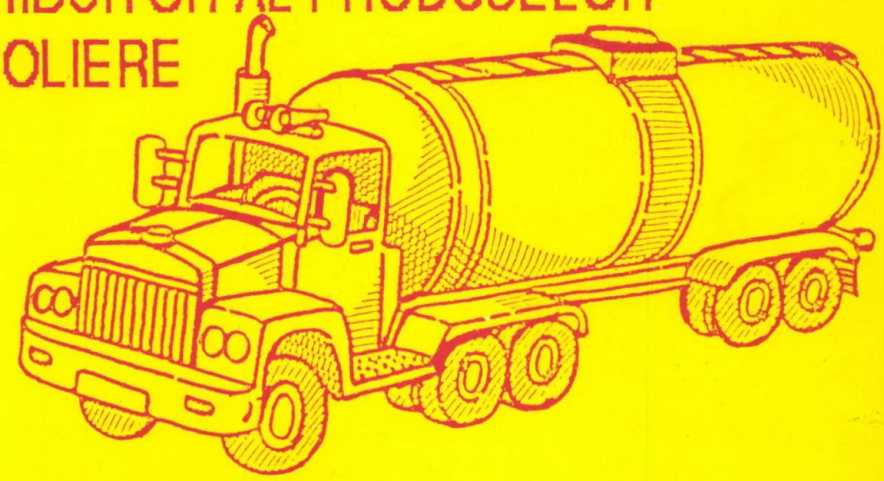
Societăţile Comerciale "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin reţeaua proprie mărfuri şi produse de fabricaţie românească, din import sau preluate în consignaţie.

Societatea Comercială "TRANSPECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. efectuează diferite activităţi de servicii.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. sînt singurele societăţi autorizate să distribuie butelii (ambalaj) pentru aragaz.

Societăţile Comerciale "PECO" S.A. prin secţia proprie de Cercetare şi Proiectare precum şi prin Centrul de Calcul execută studii şi proiecte în domeniile:

- depozite şi staţii pentru distribuţia produselor petroliere;
- gospodării de carburanţi şi lubrefianţi;
- construcţii şi amenajări spaţii comerciale, camping, parcări;
- STE -uri pentru locaţii de gestiune;
- studii pentru vînzări de active;
- consultanţă şi asistenţă tehnică de specialitate.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE